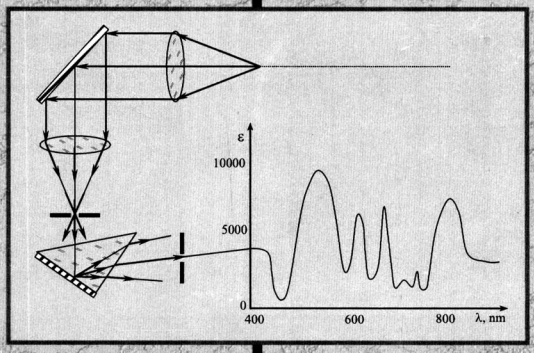
UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA
FACULTATEA DE CHIMIE

MARIA PLENICEANU
ANDREEA SIMIONESCU

CHIMIE ANALITICĂ INSTRUMENTALĂ.

LUCRĂRI PRACTICE. PROBLEME ŞI APLICAȚII



TIPOGRAFIA UNIVERSITĂȚII DIN CRAIOVA
2007

UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA
FACULTATEA DE CHIMIE

Prof.dr. MARIA PLENICEANU
Prep.drd. ANDREEA SIMIONESCU

CHIMIE ANALITICĂ INSTRUMENTALĂ.
LUCRĂRI PRACTICE. PROBLEME ŞI APLICAŢII

TIPOGRAFIA UNIVERSITĂŢII DIN CRAIOVA
2007

CUPRINS

PREFAȚĂ **6**

ISTRUCTAJ DE PROTECȚIA MUNCII **7**

1. METODE OPTICE DE ANALIZĂ **9**

1.1. SPECTROMETRIA ATOMICĂ DE EMISIE ÎN FLACĂRĂ (FLAMFOTOMETRIA SAU FLAMSPECTROMETRIA). 9

1.1.1. Principii teoretice *9*

1.1.2. Descrierea flamfotometrului *14*

(fotometru de flacără) *14*

1.1.3. Aplicații ale fotometriei în flacără. *19*

1.1.4. Analiza cantitativă flamfotometrică *19*

a sodiului și potasiului (partea experimentală) *19*

1.2. ANALIZA PRIN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ A IONULUI FERIC PRÎN METODA DIRECTĂ 25

1.2.1. Principii teoretice *25*

1.2.2. Determinarea spectrofotometrică a ionului feric *32*

prin metoda directă (partea experimentală) *32*

1.2.3. Aparatură *35*

1.2.4. Modul de lucru *38*

1.2.5. Prelucrarea datelor experimentale *40*

1.2.6. Prelucrarea statistică a datelor experimentale *40*

1.3. DETERMINAREA CONSTANTEI DE STABILITATE K_1 A FENOLSULFONFTALEINEI (ROȘU DE FENOL) 42

1.3.1. Principii teoretice *42*

1.3.2. Principiul metodei *45*

1.3.3. Materiale și aparatură *46*

1.3.4. Modul de lucru *47*

1.3.5. Prelucrarea datelor experimentale *48*
1.3.6. Prelucrarea statistică a datelor experimentale *48*
1.4. ANALIZA PRIN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE A CROMULUI ȘI MANGANULUI DIN OȚELURI 51
1.4.1. Principiul metodei *51*
1.4.2. Aparatura *53*
1.4.3. Modul de lucru *58*
1.4.4. Dezagregarea probei *60*
1.4.5. Prelucrarea datelor experimentale *63*
1.5. POLARIMETRIA 64
1.5.1. Principii teoretice *64*
1.5.2. Determinarea substanțelor optic active prin metoda polarimetrică *67*
1.5.3. Determinarea rotației specifice și a concentrațiilor unor soluții de zahăr (glucoză, fructoză) cu ajutorul polarimetrului circular. (partea experimentală) *70*
1.6. REFRACTOMETRIA 73
1.6.1. Principii teoretice *73*
1.6.2. Determinarea indicelui de refracție la lichide *75*
1.6.3. Determinarea refractometrică a conținutului de alcool etilic în apă *78*
1.6.4. Determinerea raportului molar de formare a unui complex din date refractometrice (partea experimentală) *79*
1.6.5. Modul de lucru *80*
2. METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ 82
2.1. DETERMINAREA FORȚEI ELECTROMOTOARE A PILELOR ELECTRICE 82
2.2. TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ REDOX 84
2.3. TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ ÎN REACȚII DE PRECIPITARE 86
2.4. PH-METRIE. TITRAREA ÎN REACȚII DE NEUTRALIZARE 89
2.5. BIPOTENȚIOMETRIE. TITRAREA BIPOTENȚIOMETRICĂ REDOX IN CURENT NUL 90
2.6. ANALIZA CONDUCTOMETRICĂ. DETERMINAREA

CONSTANTEI DE IONIZARE A UNUI ACID SLAB 92
2.7. ANALIZA PRIN REDIZOLVARE ELECTROLITICĂ 97
2.8. ANALIZA ELECTROGRAVIMETRICĂ 99
PROBLEME ŞI APLICAŢII 102
Metode optice de analiză 102
Metode electrochimice de analiză 116
BIBLIOGRAFIE 126

PREFAȚĂ

Caietul de lucrări practice de CHIMIE ANALITICĂ INSTRUMENTALĂ. LUCRĂRI PRACTICE, PROBLEME ȘI APLICAȚII este destinat studenților Facultății de Chimie specializările Chimie, Biochimie Tehnologică și Chimia Mediului care efectuează lucrările practice în cadrul laboratoarelor Catedrei de Chimie Analitică.

Lucrările practice urmăresc programa analitică a cursului de CHIMIE ANALITICĂ. ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ. Sunt prezentate lucrări de metode optice și electrochimice de analiză. Lucrările practice au drept scop însușirea principiilor metodelor optice și electrochimice de analiză, a cunoașterii aparaturii folosite și a interpretării corecte a rezultatelor.

Caietul de lucrări practice cuprinde următoarele capitole:

- Spectrometria atomică
- Spectrometria moleculară
- Alte metode optice de analiză (polarimetrică și refractometrică)
- Potențiometria
- Conductometria
- Voltametria
- Prelucrarea statistică a datelor experimentale
- Probleme și aplicații

În cadrul fiecărei lucrări practice sunt prezentate în detaliu principiile teoretice ale lucrării, aparatura, modul de lucru și interpretarea rezultatelor experimentale.

Autorii

ISTRUCTAJ DE PROTECȚIA MUNCII

Accidente electrice

În laboratorul de analize instrumentale toate instalațiile sunt branșate la curent electric. Folosirea necorespunzătoare a curentului electric poate duce la electrocutare, producerea de arsuri, producerea de incendii sau explozii.

În caz de electrocutări, se vor lua măsuri urgente pentru a scoate accidentatul de sub acțiunea curentului electric. Instalațiile, deși scoase din circuit, păstrează sarcini permanente și după deconectare, trebuie puse la pământ.

Dacă nu se poate face imediat întreruperea curentului electric, în cazul electrocutării la tensiuni joase, se vor lua măsuri de izolare a mâinilor și a picioarelor salvatorului, cu ajutorul mănușilor și cizmelor de cauciuc electroizolante, cu o șapcă, batic, sau o bucată de pânză uscată, cu scânduri, covor de cauciuc sau alte materiale electroizolante. Apoi se trece la tăierea conductorilor electrici, cu ajutorul unor scule cu mânere izolate, sau se trage accidentatul, apucându-l de haine (în nici un caz de picioare sau de mâini, deci prin contact direct cu corpul acestuia).

În cazul electrocutării la tensiuni înalte, accidentatul nu trebuie atins decât după întreruperea curentului. Prin întreruperea curentului, se poate stinge în același timp și lumina. În acest caz se vor lua măsuri pentru asigurarea iluminatului.

După degajarea accidentatului, din zona în care a fost electrocutat, se trece imediat la acordarea primului ajutor, de rapiditatea acționării depinzând salvarea accidentatului.

Manipularea substanțelor

Toate lucrările de laborator la această disciplină trebuie să se efectueze cu mare precauție. Necunoașterea suficientă a aparaturii și a acțiunii substanțelor cu care se lucrează, precum și acelea care rezultă din reacții pot fi cauza unor accidente.

Experiențele chimice trebuie să fie executate cu cantitățile corespunzătoare de substanțe, cu vasele, cu aparatele, și în general cu respectarea condițiilor indicate în

referat. Lucrările se vor executa numai în vase perfect curate, care se vor spăla după finalizarea lucrării.

La primirea şi folosirea substanţelor pentru experienţe trebuie citite cu atenţie etichetele. Înainte de a pune o substanţă într-o sticlă sau într-un vas trebuie să se eticheteze sticla sau vasul respectiv.

În sălile de laborator, la începerea lucrului trebuie să ne convingem că atmosfera nu este încărcată cu gaze inflamabile sau toxice. La terminarea lucrului trebuie să se verifice robinetele de apă, gaz, întrerupătoarele electrice etc. Scoaterea substanţelor toxice şi în general a chimicalelor din laborator este interzisă.

1. METODE OPTICE DE ANALIZĂ

1.1. SPECTROMETRIA ATOMICĂ DE EMISE ÎN FLACĂRĂ (FLAMFOTOMETRIA SAU FLAMSPECTROMETRIA). DETERMINAREA FLAMFOTOMETRICĂ A SODIULUI ŞI POTASIULUI

1.1.1. PRINCIPII TEORETICE

Fotometria in flacără (F.F.) face parte din spectrometria de emisie atomică care are ca scop determinarea calitativă si cantitativă a elementelor, pe baza interpretării spectrelor de emisie. Metoda foloseşte ca sursă de excitare flacăra unde se introduc sub forma de aerosoli sărurile metalelor (de regulă, sub forma de halogenuri). Flacăra fiind o sursă de excitare cu energie joasă s-a folosit inițial pentru determinarea concentrației metalelor alcaline şi alcalino-pământoase, pentru care energia de excitare este in jur de 2,1 eV sau mai mică.

Perfecționarea aparaturii a permis extinderea metodei de analiză în flacără la un număr de aproximativ 50 elemente, dintre care circa 35 s-au putut doza cantitativ.

Temperatura flăcării asigură evaporarea solventului, topirea si evaporarea sării, disocierea moleculelor si excitarea atomilor formați. Astfel, dacă vom considera o sarè a unui metal monovalent în solvent apos (ca de ex. NaCl, KCl, etc.) aceste etape se reprezintă astfel:

1) $[M^+X^-]$ soluție $\xrightleftharpoons{\text{pulverizare}}$ $[M^+X^-]$ aerosol

2) $[M^+X^-]$ aerosol $\xrightarrow{\text{evaporare}}$ $[M^+X^-]$ solid

3) $[M^+X^-]$ solid $\xrightarrow{\text{topire}}$ $[M^+X^-]$ lichid

4) $[M^+X^-]$ lichid $\xrightarrow{\text{vaporizare}}$ $[M^+X^-]$ gaz

5) $[M^+X^-]$ gaz $\xrightarrow{\text{disociere}}$ M^ogaz + X^ogaz

6) $M^o \xrightarrow{\text{excitare}} M^{ox}$ excitat

7) M^{ox} excitat $\xrightarrow{\text{emisie}}$ $M^o + h\nu$

Toate aceste fenomene sunt determinate de temperatura flăcării, care variază în funcție de amestecul gazos utilizat.

În tabelul 1 sunt date temperaturile maxime ale diferitelor flăcări produse de amestecuri carburant-comburant (aer sau oxigen).

Tabelul 1

Gazul combustibil	Temperatura de ardere, °C	
	în aer	în oxigen
Gazul de iluminat	1700	2700
Hidrogen	2100	2780
Metan	2000	-
Propan	1925	2800
Butan	1900	2900
Acetilena	2200	3050
Dician,$(CN)_2$	-	4500

La arderea în aer, temperatura maximă de ardere se atinge dacă carburantul (substanța care arde) și comburantul (substanța care întreține arderea – în cazul nostru aerul) se amestecă stoechiometric. La alt raport de amestecare, în care aerul ar fi in exces, atunci căldura rezultată la ardere ar trebui sa încălzească si excesul de aer, încât temperatura flăcării ar scădea. Situația se prezintă la fel în cazul când carburantul este în exces. În acest caz ar rămâne carburant nears care ar consuma

căldura pentru a se încălzi, micşorând astfel temperatura flăcării. În mod asemănător se discută arderile în oxigen, când temperatura de ardere este maximă, dacă amestecarea carburant/oxigen se face stoechiometric.

Pentru orice carburant temperatura de ardere este mai mare în prezenţa oxigenului decât a aerului. Aceasta se explică prin aceea că în ambele situaţii se degajă aceeaşi cantitate de căldură, dar la arderea în aer trebuie încălzit si azotul, astfel încât temperatura de flacără este mai mică.

Dacă substanţa organică (carburantul) se formează endoterm din elemente, cum se întâmpla în cazul acetilenei şi dicianului, atunci rezultă o căldură mai mare la ardere, iar temperatura de flacără este mare.

Prin urmare, cu cât substanţa se formează mai "endoterm", cu atât temperatura de ardere este mai mare.

La temperatura atinsă în flacără unele gaze rezultate în urma arderii disociază termic, limitând astfel temperatura de ardere.

Din tabelul 1 se remarcă temperatura foarte mare a flăcărilor oxihidrică, oxiacetilenică si oxicianogenică. Astfel, la arderea dicianului în oxigen se atinge o temperatură foarte mare, echivalentă cu temperatura arcului electric.

Aceasta se explică prin aceea că la arderea C_2N_2 se degajă o mare cantitate de căldură, iar produsele de ardere (CO şi NO) nu disociază termic.

Este cunoscut faptul că în flacăra metan-aer, cu o temperatură uzuală (în funcţie de raportul de amestecare metan-aer) de aproximativ 1800°C, metalele alcaline şi alcalino-pământoase sau combinaţiile acestora dau culori specifice, permiţând astfel o determinare calitativă a acestora şi anume:

Li - roşu carmin	Ca - roşu cărămiziu
Na - galben intens	Sr - roşu carmin
K - violet	Ba - galben verzui
Rb - roz violet	Ra - roşu carmin
Cs - violet albăstrui	

Combinaţiile beriliului şi magneziului nu colorează flacăra becului de gaz.

S-a văzut, din etapele prezentate la începutul referatului şi anume evaporarea solventului, topirea şi vaporizarea sării, disocierea moleculelor, că la temperatura flăcării (relativ scăzută),metalele alcaline se găsesc în stare gazoasă, molecula fiind monoatomică. În cazul metalelor alcalino-pământoase, în afara moleculelor monoatomice de metal, mai pot apare şi molecule biatomice de tipul MO, sau chiar de tipul MX, rezultate prin disocierea halogenurilor MX_2, dacă în flacără s-au introdus halogenuri.

Culorile observate în flacără pot fi simple sau de amestec, rezultate din compunerea altor culori.

De exemplu, în cazul sodiului, culoarea galbenă se datorează dubletului acestuia (5890 Å; 5896 Å), iar în cazul calciului culoarea roşu-cărămiziu rezultă prin compunerea altor culori simple, plasate între roşu şi verde. În acest domeniu, la calciu, apar trei benzi de linii şi două linii intense.

Prin compunerea tuturor acestora se obţine culoarea de amestec roşu cărămiziu care se manifestă în flacără.

La temperatura flăcării, cele mai probabile tranziţii sunt acelea prin care atomii trec din starea fundamentală (cu electronii de valenţă pe nivele „s") în prima stare, excitată, în care electronii de valenţă se găsesc pe nivelele imediat superioare de tip „p" din acelaşi strat.

Energia necesară acestei tranziţii este de natură termică, de aceea acest tip de excitare se numeşte **excitare termică**.

Revenirea atomilor excitaţi la starea fundamentală, sau alte stări energetice se face prin emisia unor radiaţii, hν, care sunt caracteristice pentru fiecare element în parte. Intensitatea acestor, radiaţii este o măsură a concentraţiei atomilor respectivi în flacără.

Practic prin acest proces, energia de natură termică a substanţei se transformă în energie luminoasă.

Intensitatea radiaţiei emise, este proporţională cu numărul atomilor n, care emit lumina într-o unitate de timp, precum şi cu energia fotonilor emişi (hν) :

$$I = n \cdot h\nu \qquad (1)$$

unde:

h - constanta lui Planck şi

ν - frecvenţa radiaţiei emise.

Dacă numărul total al atomilor în unitatea de volum este N_o, iar numărul atomilor excitaţi la nivelul de energie E_n este N_n şi considerând că sistemul este în echilibru termic, pe baza legii de distribuţie a lui Maxwell–Boltzmann avem relaţia:

$$N_n = N_o \frac{g_n}{g_o} \cdot e^{-\frac{E_n - E_o}{KT}} \qquad (2)$$

unde:

g_n, g_o – ponderile statistice ale atomilor de energie E_n şi E_o ;

K– constanta lui Boltzmann ;

T – temperatura absolută.

Probabilitatea ca un atom excitat la starea E_n să treacă în unitatea de timp prin emisie de energie în starea fundamentală E_o este exprimat prin coeficientul de probabilitate a lui Einstein, A_{no} (dimensiunea sec^{-1}). Intensitatea liniei spectrale corespunzătoare trecerii de la E_n la E_o va fi proporţională cu acest coeficient:

$$n = A_{no} \cdot N_n \qquad (3)$$

Combinând relaţiile 1,2 şi 3, se obţine intensitatea liniei spectrale:

$$I = h\nu \cdot A_{no} N_o \frac{g_n}{g_o} \cdot e^{-\frac{E_n - E_o}{KT}} \qquad (4)$$

Relaţia (4) arată că intensitatea liniei spectrale va fi mai mare pentru tranziţii între nivele energetice apropiate şi va creşte cu temperatura până la depăşirea temperaturii optime.

În spectrometria de emisie atomică în flacără tranziţiile cele mai probabile sunt deci între nivelul energetic fundamental şi nivelul energetic cel mai apropiat (E_1). Liniile corespunzătoare, acestor tranziţii se numesc linii de rezonanţă şi sunt situate pentru metalele alcaline la lungimi de undă mari (energii mici). De exemplu linia de rezonanţă a sodiului este la 589 nm, a potasiului la 767 nm, a cesiului la 852,1 nm.

Deoarece majoritatea atomilor din flacără sunt în stare fundament N_o se poate

exprima şi în funcţie de presiunea parţială P a atomilor sub formă de vapori existenţi în flacără.

$$P = N_o KT \qquad (5)$$

înlocuind valoarea lui N_o din această relaţie:

$$N_o = \frac{P}{KT} \qquad (6)$$

în relaţia (4) se obţine relaţia de bază a analizei spectrochimice cantitative, inclusiv a fotometriei în flacără şi anume:

$$I = P \cdot \frac{h\nu}{KT} \cdot A_{no} \frac{g_n}{g_o} \cdot e^{-\frac{E_n - E_o}{KT}} \qquad (7)$$

din care rezultă că intensitatea radiaţiei emise este dependentă de fapt de concentraţia de atomi din proba de analizat (P), de temperatura flăcării şi de energia nivelului implicat în tranziţie (E_n).

Aparatele folosite în spectrometria atomică de emisie în flacără se numesc **flamfotometre**, dacă folosesc ca sisteme de dispersie a radiaţiilor filtrele, sau **flamspectrometre** dacă folosesc monocromatoarele cu prisme sau reţele de difracţie.

1.1.2. DESCRIEREA FLAMFOTOMETRULUI (FOTOMETRU DE FLACĂRĂ)

Fotometrul de flacără, produs de firma Carl–Zeiss–Jena, se compune din trei părţi principale:

- sistemul de pulverizare;
- sistemul de măsurare, pe baza efectului fotoelectric;
- sistemul de reglare şi măsurare a presiunilor carburantului (metan) şi comburantului(aer).

Dispozitivul de pulverizare, prezentat în figura l, este confecţionat din sticlă. Prin tubul (1) circulă aer sub o presiune de cca. 1,25 atm.

Datorită vitezei mari de curgere a aerului, se creează în tubul capilar (2) o depresiune, care absoarbe soluţia de analizat din paharul (3).

Această soluție este pulverizată la partea superioară a dispozitivului formând aerosoli. În vasul (5) se separă cantitățile mici de soluție sau apă antrenată prin circulația aerului. De asemenea, prin tubul (4) se elimină continuu lichidul colectat.

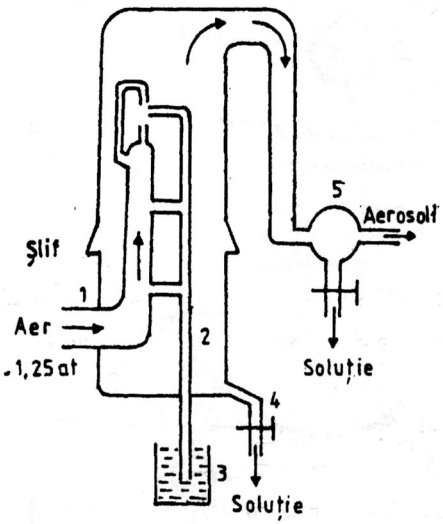


Fig. l. Dispozitivul de pulverizare.

Principiul de funcționare al flamfotometrului rezultă din fig. 2.

1- compresor pentru aer;

2,3 - monoreductoare;

4 - manometru divizat la sutime de atmosferă;

5 - manometru cu apă;

6. - dispozitiv de pulverizare;

7 - vas pentru separarea lichidului;

8 - vas de amestecare;

9 - oglindă concavă;

10 - arzător;

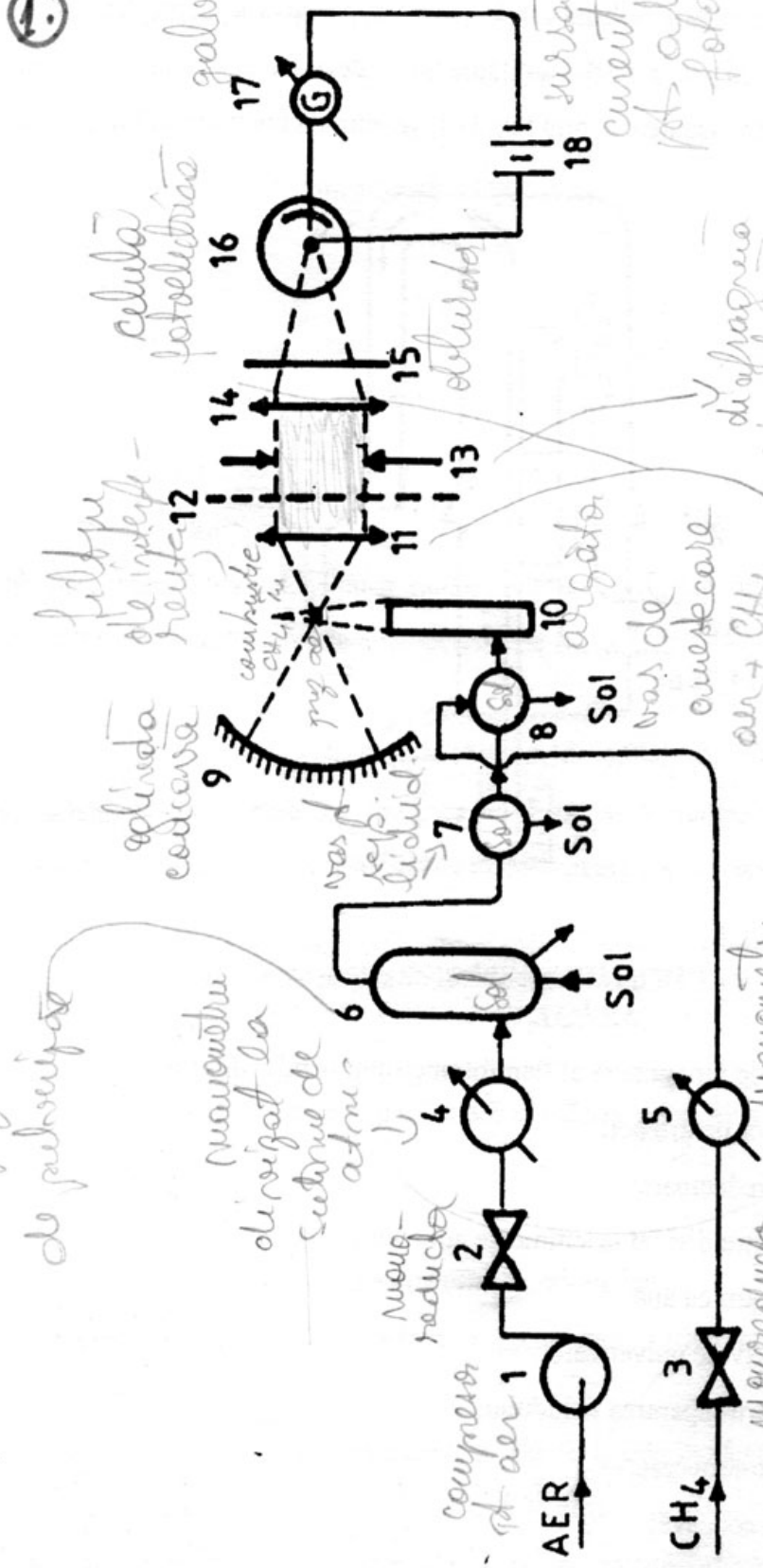


Fig. 2. Schema de principiu a flamfotometrului

11,14 - sistem de lentile convergente (condensoare);

12 - filtru de interferență;

13 - diafragmă circulară reglabilă;

15 - obturator;

16 - celulă fotoelectrică;

17 - galvanometru;

18 - sursă de curent continuu pentru alimentarea fotocelulei.

Circuitul aerului.

Aerul este preluat din atmosferă de compresorul (1) și refulat cu o presiune de 6 atm. spre monoreductorul (2). În acesta are loc micșorarea controlată a presiunii, până la valoarea de 1,25–1,30 atm. Această presiune este indicată de manometrul (4), care măsoară de fapt suprapresiunea.

Cu această presiune aerul pătrunde în dispozitivul de pulverizare, formând aerosoli și antrenând cantități mici de lichid, care se vor separa în vasul (7).

În continuare aerul ajunge în vasul (8), unde se amestecă cu metanul.

Circuitul metanului:

Metanul, preluat dintr-un tub sau de la conducta de gaz metan, trece prin monoreductorul (3) și apoi prin manometrul cu apă (5). La monoreductor se reglează presiunea, astfel încât manometrul cu apă să indice o denivelare de aproximativ 40 mm. coloană H_2O, valoare care reprezintă de fapt suprapresiunea gazului metan comparativ cu aerul atmosferic.

Cu această suprapresiune, gazul metan se amestecă cu aerul în vasul de amestecare (8) și pătrund în arzătorul (10). Aici are loc combustia metanului în prezența aerului, la o anumită temperatură T, care trebuie să se păstreze constantă în toate determinările, dacă dorim să facem o analiză cantitativă.

În această situație trebuiesc menținute constante presiunile indicate de manometrele (4) și (5), pentru a nu schimba proporția de amestecare metan/ aer, care influențează temperatura de ardere.

Flacăra becului de gaz se va colora specific, în funcție de natura metalului

alcalin din aerosoli.

Partea optică este astfel reglată, încât centrul de curbură al oglinzii concave (9) coincide cu focarul sistemului de lentile (11).

În acest punct trebuie sa fie plasat centrul conului luminos al flăcării. De aceea între sistemele de lentile (11) si (14) lumina merge paralel cu axul optic al sistemului. În focarul lentilelor (14) se găseşte catodul celulei fotoelectrice (16).

Intensitatea curentului fotoelectric este indicată (prin diviziuni arbitrare) de galvanometrul (17). Această intensitate este direct proporţională cu fluxul luminos ϕ primit de catodul fotocelulei, iar fluxul ϕ emis este direct proporţional cu concentraţia metalului care se excită din probă. În acest mod devine posibilă dozarea elementelor alcaline sau alcalino-pământoase din soluţia lichidă.

Tabelul 2

Element	λ transmis, nm	Element	λ transmis, nm
Li	672	Mg	380
Na	589	Ca	622
K	772	Sr	460
Rb	791	Ba	553
		Ba	793

Prin intermediul filtrului de interferenţă (12) se selectează din fasciculul luminos emis lungimea de undă dorită, specifică fiecărui element. Aparatul dispune de filtre de acest gen pentru elementele din tabelul 2.

Pe fiecare filtru este indicat elementul si primele două cifre ale lungimii de unda λ transmise.

Filtrele se montează prin înşurubare, pe un disc rotativ, prevăzut cu patru locaşuri. Prin rotirea discului se aduce în calea fasciculului luminos filtrul dorit, în funcţie de natura metalului din soluţia lichidă. Fluxul luminos recepţionat de fotocelulă se poate regla cu ajutorul diafragmei circulare (13).

Diafragma are un ştift la partea superioară, care poate glisa între diviziunile arbitrare 20 si 40, închizând sau deschizând diafragma. Pe poziţia 20, diafragma este

puțin deschisă. De regulă se lucrează cu ştiftul pe poziția 25-30, ceea ce corespunde la o deschidere de 2/3 până la 3/4 din deschiderea maximă, corespunzătoare cifrei 40.

Pentru protejarea fotocelulei, care trebuie supusă iluminării doar în timpul măsurătorilor, aparatul dispune de un obturator (15), sub forma unei plăcuțe metalice, care poate închide sau deschide calea fasciculului luminos spre fotocelulă. Acest obturator se acționează din exterior prin intermediul unui declanşator.

Când obturatorul nu permite trecerea fasciculului luminos spre fotocelulă, apare un sector circular roşu la partea de jos a monturii. Apăsând declanşatorul, obturatorul se ridică, iar fluxul luminos acționează asupra fotocelulei.

În acest timp sectorul circular precedent devine alb. De reținut ca între determinări sau după efectuarea acestora, declanşatorul trebuie acționat astfel încât obturatorul sa fie pe poziția închis, ceea ce se recunoaşte prin apariția sectorului circular roşu.

1.1.3. APLICAȚII ALE FOTOMETRIEI ÎN FLACĂRĂ.

Metoda are aplicații la identificarea şi dozarea elementelor care pot fi excitate în flacără.

Identificarea (determinarea calitativă) a elementelor se efectuează pe baza liniilor spectrale caracteristice ale elementelor chimice. În acest scop, se introduce proba în flacără şi se constată, vizual sau fotoelectric, dacă prin filtrul corespunzător unui anumit element trece o radiație. În caz afirmativ, putem spune că în probă se află elementul căutat.

1.1.4. ANALIZA CANTITATIVĂ FLAMFOTOMETRICĂ A SODIULUI ŞI POTASIULUI (PARTEA EXPERIMENTALĂ)

Principiul metodei:

Sodiul si potasiul, elemente alcaline cu potențiale joase de excitare emit în flacără radiațiile de lungime de unda de 589–589,6 nm (Na), respectiv 766,5– 769,9 nm (K).

Intensitatea acestor radiații, dependentă, așa cum s-a menționat, de concentrația atomilor excitați, este apoi măsurată cu ajutorul fotometrului de flacără.

Pentru analiza sodiului și potasiului se vor folosi două metode:

- metoda curbelor de etalonare și
- metoda adaosurilor standard.

Proba primită se va analiza prin ambele metode.

A. Metoda curbelor de etalonare

1. Se prepară în pahare Erlenmayer uscate un set de soluții de concentrații diferite în sodiu și potasiu folosind soluții 10^{-3}M de NaCl și KCI. Volumele de soluții care se amestecă sunt date în tabelul 3.

Tabelul 3

V,mL	NaCl	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
V,mL	KC1	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2	0

2. Se omogenizează bine soluțiile.

3. Se conectează compresorul pentru aer comprimat la rețeaua de curent electric (220 V) și după atingerea valorii de 6 atmosfere se reglează debitul de aer cu monoreductorul (2) (grosier și fin) al compresorului. Presiunea se citește la manometrul (4) al aparatului, valoarea recomandată fiind de 0,25 – 0,30 atm.

4. Se introduce capilara pulverizatorului (6) într-un pahar Berzelius cu apă distilată așezat pe suportul aparatului.

5. Se deschide robinetul de la conducta de gaz metan si se reglează debitul de gaz cu ajutorul manometrului (3). Valoarea indicată pentru lucru este de 40 mm coloană apă care se citește la manometrul cu apă (5) al aparatului.

Presiunea aerului și gazului se mențin constante pentru toate determinările.

6. Se aprinde amestecul de gaz-aerosol la duza arzătorului.

7. Se procedează apoi la centrarea flăcării, astfel ca partea activă a ei (deasupra conului luminos) să corespundă cu centrul celulei fotoelectrice (în cercul interior al

ecranului mat montat în locul celulei).

8. Se face pregătirea celulei fotoelectrice pentru lucru, care constă în funcționarea aparatului timp de 20 min. pulverizând o soluție etalon de concentrație medie.

9. Se conectează galvanometrul (17) fotometrului de flacăra la rețeaua de curent electric alternativ de 220 V.

10. Se fixează galvanometrul la sensibilitatea x1 și se reglează scala aparatului la zero din butonul corespunzător (care se găsește pe laterala stângă a galvanometrului), pulverizând apa distilată, diafragma (13) fiind deschisă la 2/3 - 3/4 din diametrul total.

11. Se introduce în drumul fasciculului de radiații filtrul de interferență corespunzător (12) pentru separarea radiației emise de sodiul aflat în apă, prin rotirea discului rotativ.

12. Se deschide obturatorul fotocelulei (15) cu ajutorul declanșatorului și se citește la galvanometru deviația pentru apă.

13. Se închide obturatorul fotocelulei.

14. Se introduce în drumul fasciculului de radiații filtrul de interferență pentru separarea radiației emise de potasiul aflat în apă și se repetă operațiile de la punctele 12 și 13.

15. Se introduc pe rând soluțiile etalon preparate și în final proba de analizat și se efectuează de fiecare dată operațiile de la punctele 11, 12, 13 și 14.

ATENȚIE! Între diferitele soluții și la sfârșitul determinărilor se introduce capilara în apă distilată și se așteaptă până la obținerea valorilor deviațiilor citite inițial pentru apa distilată pentru ambele elemente.

16. Se închide robinetul de la conducta de gaz metan.

17. Se închide compresorul de aer.

Prelucrarea datelor experimentale

Rezultatele determinărilor se trec într-un tabel de forma:

Tabelul 4

Nr. crt.	V, mL NaCl	V, mL KCl	I_{Na}+(diviz. Galv.)	I_K+(diviz. Galv.)
1	0	20	-	-
2	2	18	-	-
.....				
11	20	0	-	-
12	X	X	-	-
13	X	X	-	-

Se construieşte curba de etalonare a aparatului trasând pe hârtie milimetrică dependenţa intensităţii radiaţiilor emise (diviziuni citite la galvanometru) funcţie de concentraţiile soluţiilor în sodiu si potasiu. Din astfel de curbe de etalonare se determină apoi prin interpolare concentraţiile probelor necunoscute.

B. Metoda adaosurilor standard

Se aplică în situaţii în care componentul de determinat este în concentraţie mică şi matricea chimică nu se menţine aproximativ constantă la probele de analizat.

Prin matrice chimică se înţelege prezenţa tuturor ionilor din soluţie ce însoţesc elementul de analizat.

În metoda adaosurilor standard cu aducere la volum constant se determină intensitatea radiaţiei emise pentru proba (I_x) şi pentru o serie de soluţii constând tot din proba de analizat la care s-au adăugat cantităţi crescânde şi cunoscute (C_{adaos}), din elementul de determinat. Toate soluţiile se aduc la acelaşi volum. Influenţa matricei chimice va fi aceeaşi în toate soluţiile, volumul soluţiei cu proba fiind constant în toate determinările.

Se reprezintă grafic intensitatea radiaţiei emise pentru proba de analizat şi pentru proba cu adaos şi se determină concentraţia probei fie prin calcul, fie prin metoda grafică. Intensitatea radiaţiei emise este direct proporţională cu diviziunile de pe scala galvanometrului. Prin calcul se poate determina concentraţia probei necunoscute (C_x) cu relaţia:

$$\frac{C_x}{C_{ad}} = \frac{I_x}{[I_{(x+C_{ad})} - I_x]} \qquad (8)$$

unde: I_x – este intensitatea radiației emise pentru concentrația probei C_x

$I_{(x+Cad)}$ – este intensitatea radiației emise pentru proba la care s-a adăugat o concentrație cunoscuta C_{ad}.

Prin metoda grafică, se construiesc curbele de etalonare, de forma celor din figura 3, și se prelungesc până întâlnesc abscisa. Concentrațiile se citesc direct în punctul de intersecție al dreptelor cu abscisa, valorile numerice fiind luate pozitiv.

Astfel, pentru analiza probei necunoscute, prin metoda menționată se procedează în modul următor:

1. Într-un balon cotat de 100 mL se pregătește o soluție etalon $5 \cdot 10^{-3}$ moli/L in Na^+ și K^+. În acest scop se cântăresc la balanța analitică cantități corespunzătoare de NaCl și KCl care se trec cantitativ în balonul cotat și se aduce apoi la semn cu apă distilată.

2. Într-un set de 6 baloane de 50 mL se introduc volume egale din proba de analizat (1-2 mL).

3. În aceleași baloane se introduc cantitățile de soluție etalon menționate în tabelul 5 și după aducerea la semn cu apă distilată se omogenizează.

4. Soluțiile obținute sunt pulverizate în flacără și se lucrează apoi conform indicațiilor 3 -17 de la metoda curbelor etalon.

Tabelul 5

Nr. crt.	Volum probă (mL)	Volum etalon (mL)	Conc. adaos (moli/L)		I_{Na^+}	I_{K^+}
			Na^+	K^+		
1.	1	0	-	-		
2.	1	1	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$		
3.	1	2	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$		
4.	1	3	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$		
5.	1	4	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$		
6.	1	5	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$		

Prelucrarea datelor experimentale.

Se trasează pe hârtie milimetrică dependența intensității radiațiilor emise de atomii de sodiu și potasiu pentru toată seria de soluții așa cum se poate observa din figura 3.

Prin extrapolarea dreptelor obținute până la intersecția cu axa absciselor se află concentrațiile în sodiu și potasiu a probei de analizat. De asemenea, concentrațiile în sodiu și potasiu ale probei de analizat se pot determina și prin calcul folosind relația (8) când trebuie să se obțină aceleași rezultate ca și prin metoda grafică.

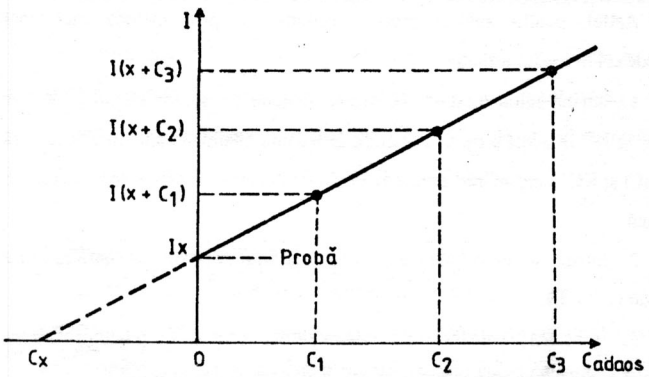


Fig. 3. Extrapolarea în metoda adaosurilor standard

Se vor discuta comparativ rezultatele obținute prin metoda curbelor de etalonare (A) și prin metoda adaosurilor standard (B).

1.2. SPECTROMETRIA MOLECULARĂ DE ABSORBȚIE ÎN DOMENIUL ULTRAVIOLET, VIZIBIL ŞI INFRAROŞU. ANALIZA PRIN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE MOLECULARĂ A IONULUI FERIC PRIN METODA DIRECTĂ

1.2.1. PRINCIPII TEORETICE

Metodele de analiză care au la bază proprietatea substanțelor de a absorbi radiațiile electromagnetice aparțin metodelor optice de absorbție.

În spectrometria de absorbție în domeniul ultraviolet si vizibil, proba, de obicei lichidă, se introduce într-o cuva transparentă, traversată de un fascicul de lumină cu intensitatea inițială I_0. O parte din energia radiantă a fasciculului de lumină este absorbită de moleculele probei astfel că la ieşirea din cuvă, radiația transmisă are o intensitate mai mică.

Diminuarea intensității fasciculului de lumină este funcție de natura sistemului si concentrația speciilor absorbante, astfel că prin determinarea sa se vor obține informații cu caracter calitativ si cantitativ.

La absorbția energiei radiante a unui fascicul de lumină de către moleculele probei, acestea trec în stări energetice excitate. Sunt valabile în acest caz legile teoriei cuantice după care o moleculă nu poate trece în stări energetice oarecare, acestea prezentând valori discrete bine determinate ale energiei. Rezultă că pentru excitarea moleculei din starea energetica E_0 în starea energetică E_1 este necesară o energie ΔE egală cu diferența de energie dintre aceste stări:

$\Delta E = E_1 - E_0$.

Astfel sunt absorbite radiațiile corespunzătoare energiei respective, iar cele cu alte energii sunt lăsate sa treacă.

În cazul moleculelor se disting mai multe nivele energetice:

- nivele electronice,
- nivele de vibrație,
- nivele de rotație,

după cum se observă în figura 1 pentru o molecula biatomică.

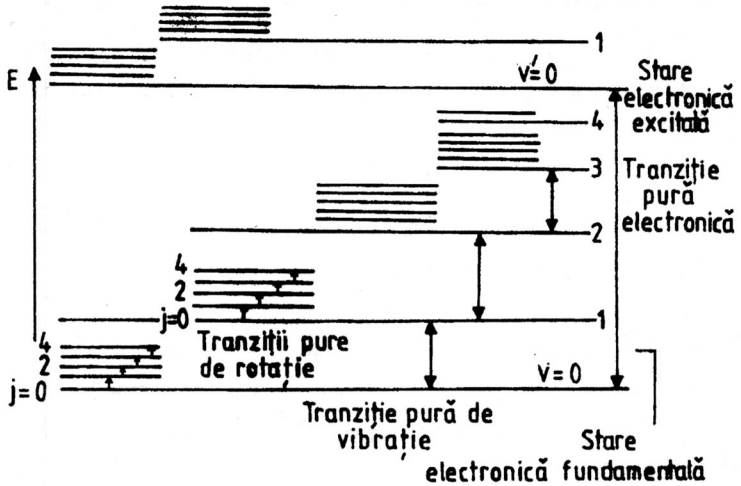


Fig. 1. Nivelele energetice ale moleculei biatomice si tranziţiile energetice între aceste nivele
v - număr cuantic de vibraţie; j - număr cuantic de rotaţie.

Liniile scurte reprezintă nivelele energetice de rotaţie (j), cele de lungime medie reprezintă nivelele energetice de vibraţie (v) şi cele mai lungi sunt nivelele electronice corespunzătoare stării fundamentale şi primei stări electronice excitate.

Pentru un anumit nivel electronic molecula poate avea diverse stări de vibraţie. Subnivelele asociate fiecărui nivel vibraţional corespund diverselor valori ale energiei de rotaţie.

Corespunzător acestei distribuţii a nivelelor energetice, există mai multe tipuri de tranziţii energetice moleculare.

Tranziţiile de rotaţie.

Au loc între nivele foarte apropiate din punct de vedere energetic, iar lungimea de undă a radiaţiei absorbite este foarte mare, situându-se în domeniul infraroşu îndepărtat si microundelor. Spectrele de rotaţie sunt spectre de linii.

Tranzițiile de vibrație.

Într-o moleculă atomii sunt legați prin legături chimice și execută mișcări de vibrație de-a lungul legăturii, în timp ce molecula ca un întreg se rotește. Vibrațiile sunt de întindere (sau de valență), deoarece au loc de-a lungul legăturii notate cu "ν" și de deformare (se deformează unghiul valențelor), notat cu "δ".

Vibrațiile de valența necesită energii mai mari decât vibrațiile de deformare, în consecință se absorb radiații electromagnetice cu frecvențe mai mari (pentru vibrațiile de valență).

Prin urmare, între nivelele energetice de vibrație sunt diferențe mai mari de energie, în comparație cu cele de rotație. Radiațiile corespunzătoare acestor tranziții sunt situate în domeniul infraroșu mediu sau apropiat.

Tranzițiile între nivele de vibrație sunt însoțite și de modificarea stării de rotație a moleculei, deci sunt însoțite de tranziții de rotație. Ca urmare spectrele datorate tranzițiilor de vibrație–rotație sunt spectre de bandă situate în domeniul infraroșu (mediu sau apropiat).

Tranzițiile electronice

Au loc între nivele electronice între care există diferențe mari de energie.

Tranzițiile electronice sunt însoțite de modificări atât ale stării de vibrație cât și ale stării de rotație. În urma suprapunerii liniilor spectrale corespunzătoare, rezultă benzi largi, situate în domeniul ultraviolet sau vizibil.

Datorită benzilor de absorbție foarte largi din domeniul vizibil și ultraviolet informațiile calitative sunt mai reduse, în schimb se cunosc numeroase metode de determinare cantitativă, bazate pe reacții de culoare ce conduc la compuși care absorb în acest domeniu.

Din punct de vedere al lungimilor de undă ale radiațiilor electromagnetice, domeniul ultraviolet apropiat este situat între 200–400 nm, iar domeniul vizibil între 400-780 nm.

Probele care absorb în domeniul vizibil au întotdeauna culoarea complementară celei absorbite, la trecerea unui fascicul de lumină albă prin aceste probe.

Tabelul 1

Domeniul lungimilor de undă (nm)	Culoarea	Culoarea complementară
400-465	Violet	Galben-verde
465-482	Albastru	Galben
482-487	Verzui-albastru	Portocaliu
487-493	Albastru-verde	Roşu-oranj
493-498	Albastru deschis-verde	Roşu
498-530	Verde	Roşu-purpuriu
530-559	Galben-verde	Roşcat-purpuriu
559-571	Galben-verde	Purpuriu
571-576	Verzui-galben	Violet
576-580	Galben	Albastru
580-587	Gălbui-oranj	Albastru
587-597	Oranj	Verzui-albastru
597-617	Roşu-oranj	Albastru-verde
617-780	Roşu	Albastru-verde

În tabelul 1 sunt prezentate culorile radiaţiei electromagnetice în domeniul vizibil şi culorile complementare ale probelor care absorb.

Astfel o soluţie care absoarbe în domeniul albastru va apare galbenă, alta care absoarbe în domeniul verde va apărea roşu-purpuriu, etc.

Legile după care au loc absorbţiile radiaţiilor sunt cunoscute sub denumirea de legile lui Bouguer–Lambert–Beer.

4. Legile absorbţiei radiaţiilor

La trecerea unei radiaţii electromagnetice printr-un mediu, intensitatea ei scade datorită absorbţiei, reflexiei şi a difuziei. În cazul când reflexia şi difuzia sunt eliminate prin folosirea cuvelor de aceeaşi grosime şi calitate a materialului din care sunt confecţionate, vorbim de absorbţie radiantă.

Se consideră un strat absorbant de lungime l împărţit în straturi elementare ca în fig.2.

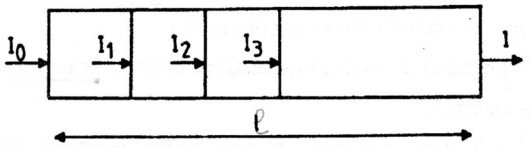


Fig. 2. Schema absorbției radiației electromagnetice

Se notează intensitatea radiației incidente la limita fiecărui strat elementar pe rând cu $I_o, I_1, I_2, \ldots$...

Datele experimentale privind absorbția se pot reda prin relațiile:

$(I_o - I_1) > (I_1 - I_2) > (I_2 - I_3) > \ldots\ldots,$

respectiv,

$$\frac{I_o - I_1}{I_o} = \frac{I_1 - I_2}{I_1} = \frac{I_2 - I_3}{I_2} = \ldots\ldots\ldots$$

Prima lege a absorbției radiațiilor a fost enunțată calitativ de Bouguer și anume:

Dacă grosimea stratului absorbant variază în progresie aritmetică, intensitatea, transmisă descreşte în progresie geometrică.

Pentru deducerea expresiei matematice exacte care redă dependența absorbției de lungimea mediului absorbant, se consideră un strat absorbant infinitezimal de lungime dl, care absoarbe cantitatea dI din radiația incidentă. Această cantitate, conform celor expuse, este proporțională cu dl și se poate exprima prin relația:

$$dI = -K`I\,dl \qquad (1)$$

Semnul minus arată că dI și dl sunt de semn contrar. Separând variabilele și integrând între limitele 0 și l, respectiv I_o și I, vom avea:

$$\int_{I_o}^{I} \frac{dI}{I} = -K` \int_0^l dl \qquad (2)$$

$$\text{sau } \ln\frac{I}{I_o} = -K`l \qquad (3)$$

$$\text{sau } I = I_0 e^{-K`l} \qquad (4)$$

unde: I_0 - este intensitatea radiației incidente;

I - intensitatea radiației transmise prin stratul l.

Expresia matematică a legii a fost dedusă de Lambert. Legea Bouguer-Lambert se poate exprima astfel:

Grosimi de straturi identice ale unui mediu absorbant, absorb aceeași fracțiune a radiației incidente.

Trecând la logaritmi zecimali din (3) rezultă:

$$\lg\frac{I}{I_0} = -0{,}4343\,K`\,l \qquad (5)$$

sau notând 0,4343 K` = K

$$I = I_0 \cdot 10^{-Kl} \qquad (6)$$

unde K se numește *coeficient de absorbție.*

Coeficientul de absorbție - K - caracterizează puterea absorbantă a mediului fiind independent de l și I_0. Depinde de natura mediului absorbant (dacă acesta este o soluție, depinde și de concentrație) și de lungimea de undă a radiației incidente.

Legea Bouguer-Lambert este deci valabilă numai pentru o **radiație monocromatică**.

O radiație compusă dintr-o singură lungime de undă se numește monocromatică.

Raportul $\frac{I}{I_0}$ se numește transmitanță (transmisie sau transparență) și se notează cu T.

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad (7)$$

și poate lua valori între 0 și l. Se obișnuiește ca transmitanța să fie exprimată în procente și în acest caz ea variază între 0 și l00.

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \qquad (8)$$

Cologaritmul transmitanței (–lgT) se numește absorbanță (densitate optică, absorbție optică sau extincția) mediului. Noi vom folosi noțiunea de absorbanță care este cea mai des folosită.

$$A = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} \qquad (9)$$

Din relațiile (6) și (9) rezultă:

$$A = K\,l \qquad (10)$$

Ecuația (10) este o altă formă de exprimare a legii Bouguer-Lambert:

Absorbanța este proporțională cu grosimea stratului absorbant.

Dependenta absorbanței de concentrație este exprimată de legea lui Beer:

III **Coeficientul de absorbție este proporțional cu concentrația:**

$$K = a \cdot c \qquad (11)$$

Factorul de proporționalitate „a" se numește **absorbtivitatea substanței** (c este exprimat în g/L).

Când concentrația se exprimă în moli/L, factorul de proporționalitate „a" se numește absorbtivitate molară sau coeficient molar de absorbție. Se notează cu ε și se exprimă în $L \cdot moli^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Coeficientul molar de absorbție este dependent de lungimea de undă λ și este o constantă importantă a substanțelor absorbante. Din mărimea lui se poate stabili sensibilitatea unei reacții de culoare precum și limitele de concentrații între care este posibilă dozarea substanței respective pe baza absorbției radiației.

IV Expresia legii combinate a lui Bouguer-Lambert-Beer este:

$$I = I_0 \cdot 10^{-a\,c\,l} \qquad (12)$$

respectiv:

$$A = a\,c\,l \qquad (13)$$

sau:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon\,c\,l} \qquad (14)$$

respectiv:

$$A = \varepsilon\,c\,l \qquad (15)$$

Conform legii Bouguer-Lambert-Beer absorbanța este direct proporțională cu concentrația, spre deosebire de transmitanță.

Absorbanța este o mărime aditivă. Aceasta înseamnă că absorbanța unei probe conținând mai mulți componenți, A_t, este egală cu suma valorilor absorbanței

corespunzătoare fiecărui component în parte, A_i:

$$A_t = \Sigma A_i = l \Sigma \varepsilon_i c_i \qquad (16)$$

1.2.2. DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A IONULUI FERIC PRIN METODA DIRECTĂ (PARTEA EXPERIMENTALĂ)

Principiul metodei

Aplicarea metodelor spectrofotometrice pentru cele mai multe cazuri practice, constă în determinarea concentrației unui compus colorat, rezultat în urma unei reacții de complexare în soluția de analizat.

Relația (15) stă la baza determinărilor analitice cantitative a concentrațiilor substanțelor ce absorb radiațiile electromagnetice, trasând o **curbă de etalonare** A = f(c). Se lucrează la o lungime de undă monocromatică, stabilită din spectrul de absorbție al substanței analizate.

Dacă se respectă legea Bouguer-Lambert-Beer, curba absorbanță-concentrație este o **dreaptă** (fig. 3) a cărei linearitate determină domeniul de aplicabilitate a legii.

După trasarea **dreptei de etalonare** (5-10 probe etalon de concentrații diferite și cunoscute), în aceleași condiții practice (λ și l constante), se măsoară absorbanța probei necunoscute A_x. Din graficul de etalonare se determină concentrația c_x a probei necunoscute, corespunzătoare absorbanței A_x.

La trasarea dreptei de etalonare, citirea absorbanțelor pentru etaloane și probe necunoscute se efectuează în comparație cu o probă martor în care **concentrația componentei de analizat este zero**.

La trecerea unui flux luminos cu intensitatea I_0 printr-o cuvă transparentă ce conține proba de analizat o parte din energia radiantă este absorbită de moleculele probei și ca urmare la ieșirea din cuvă radiația transmisă are o intensitate mai mică, I. Reducerea intensității mai poate avea loc și datorită reflexiei, absorbției luminii de către moleculele solventului sau a altor compuși prezenți în probă.

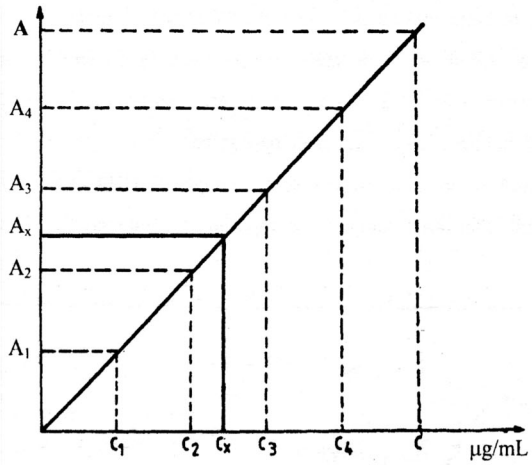
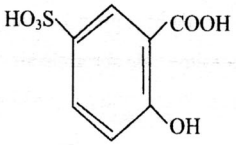


Fig. 3. Graficul de etalonare A = f(c) pentru o metodă spectrofotometrică

Pentru a elimina influenta acestor factori se compară intensitatea radiației ce a traversat cuva conținând componentul de analizat cu intensitatea radiației ce traversează **proba martor**, introdusă într-o cuvă identică cu prima.

Radiația incidență are aceeași intensitate pentru ambele cuve, ca urmare fenomenele interferente menționate mai înainte decurg identic în ambele cuve și I_0 va reprezenta intensitatea radiației efectiv disponibile pentru a fi absorbită de moleculele componentei de analizat din probă.

Acidul sulfosalicilic (prescurtat A.S.S.) cu formula de mai jos, reacționează cu fierul trivalent, formând funcție de pH-ul soluției, combinații complexe cu raporturi de combinare diferite.



Astfel, în domeniile de pH = 0,5–2 se formează complexul cu raportul de combinare Fe^{3+}:A.S.S. = 1:1, de culoare roşu-violet, în domeniul de pH 4–8 se formează complexul Fe^{3+}:A.S.S. = 1:2 de culoare roşu-brun şi în domeniul de pH 8–11,5 complexul Fe^{3+}:A.S.S. = 1:3 de culoare galben.

În această lucrare se foloseşte o soluţie tampon de CH_3COOH –CH_3COONH_4 cu pH = 5,când se formează complexul cu raportul de combinare Fe^{3+}:A.S.S. = 1:2.

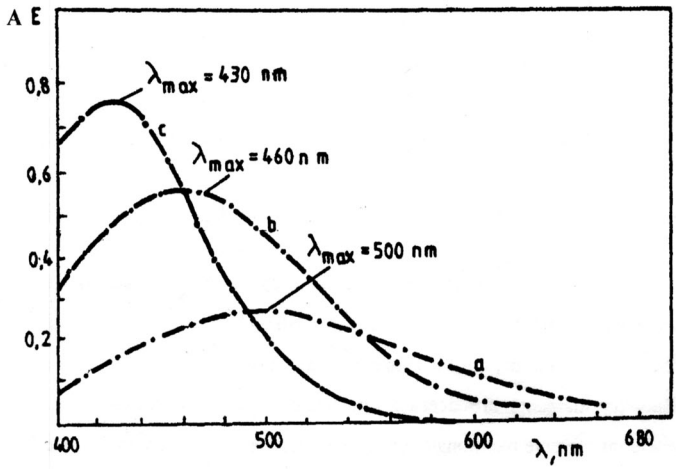


Fig. 4. Spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe ale Fe^{3+} cu A.S.S.: curba a : pH = 2 ; curba b pH = 5 ; curba c pH = 10.
$c_{Fe^{3+}}$ = 6,7 μg/mL c_{ASS} = 0,8%

Acest complex are maximul de absorbţie la lungimea de undă de 460 nm, aşa cum reiese din figura 4 (curba b). În figura 4 sunt prezentate spectrele de absorbţie ale combinaţiilor complexe ale fierului trivalent cu acidul sulfosalicilic la diverse valori de pH: pH = 2 (curba a), pH = 5 (curba b) şi pH = 10 (curba c). Din fig. 4 se observă că funcţie de valoarea pH-ului, maximele de absorbţie ale combinaţiilor formate sunt situate la lungimi de undă diferite (500 nm, 460 nm şi 430 nm). Spectrele din figura 4 sunt trasate faţă de proba martor.

Pentru trasarea graficului de etalonare şi determinarea concentraţiei fierului

trivalent dintr-o probă necunoscută se lucrează la lungimea de undă de 460 nm, corespunzătoare maximului de absorbție ale complexului cu raportul de combinare Fe^{3+}:A.S.S. = 1:2.

Concentrația fierului trivalent se poate determina și prin calcul statistic aplicând metoda celor mai mici pătrate.

Prelucrarea statistică a datelor experimentale este prezentată la sfârșitul referatului.

1.2.3. APARATURĂ

Spectrofotometrele sunt folosite la măsurarea absorbanței pentru o anumită lungime de undă. Majoritatea spectrofotometrelor utilizate în analiza curentă de serie sunt aparate monofascicul datorită faptului că sunt mai simple și corespunzător mai puțin costisitoare.

Un spectrofotometru monofascicul, utilizat în laboratoare este aparatul Spekol (Carl Zeiss Jena) a cărui schemă optică este prezentată în figura 5.

Sursa de radiație (1) emite un fascicul luminos care ajunge prin intermediul unei lentile condensatoare (2) la oglinda (3), care reflectă total radiațiile către fanta de intrare în aparat(4). Radiațiile sunt transformate în raze paralele de sistemul optic de lentile (5) și dirijate către monocromatorul format dintr-o rețea de difracție (6), a cărei poziție poate fi modificată cu ajutorul unui tambur (15) gradat în nm. Acesta permite fixarea lungimii de undă a radiației la care soluția cercetată prezintă maximum de absorbție.

De la rețeaua de difracție, fasciculul luminos este focalizat cu ajutorul lentilei (7) către fanta de ieșire a monocromatorului (8), apoi prin intermediul lentilei (9) este trecut prin una din cuvele (10) cu proba de analizat sau cu proba martor (solvent).

Radiația transmisă este îndreptată, prin intermediul unui obturator (închizător) (11) către celula fotoelectrică (12) care transformă energia radiantă în energie electrică. Aceasta, amplificată cu ajutorul amplificatorului tranzistorizat (13) este măsurată de galvanometrul (14) etalonat în valori de absorbanță și transmisii procentuale.

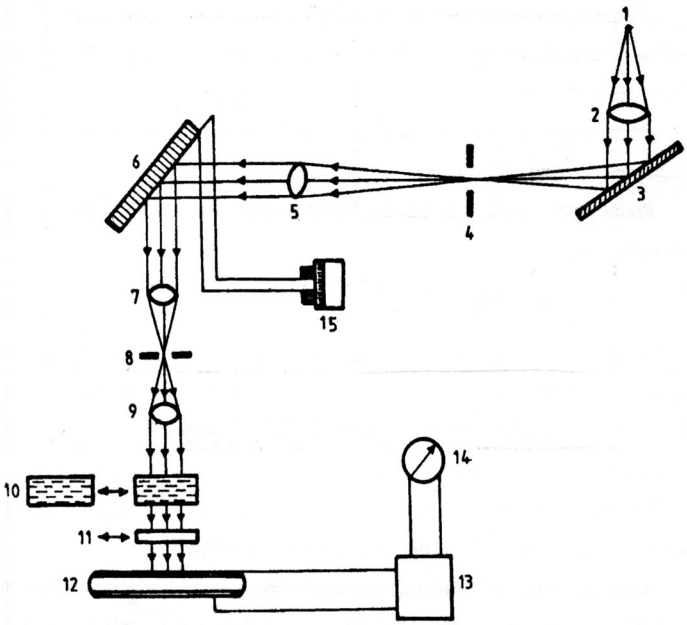


Fig. 5. Schema optică a aparatului Spekol

1 - sursă de radiații ; 2, 5, 7, 9 - lentile ; 3 - oglindă ; 4 - fantă de intrare în aparat; 6 - rețea de difracție; 8 - fantă de ieșire; 10 - cuvă pentru soluții; 11 – obturator; 12 - celulă fotoelectrică; 13 - amplificator pentru fotocurent; 14 - galvanometru ; 15 - tambur pentru fixarea lungimii de undă.

Pentru evitarea unor neajunsuri date de fluctuațiile de tensiune ale rețelei electrice, aparatul Spekol este dotat si cu un transformator și un stabilizator de tensiune montate într-o anexă a aparatului, care alimentează atât lampa sursei de radiații cât și amplificatorul.

Panoul frontal al aparatului Spekol este prezentat în figura 6. Pe panoul frontal (l) al aparatului, se găsește fixat un dispozitiv (2), în care se introduc cuvele cu soluțiile a căror absorbanță se măsoară, cuve care se aduc în fața fantei fotocelulei prin deplasarea manuală spre dreapta sau spre stânga a părții mobile a dispozitivului. Fotocurentul se poate măsura după amplificare, cu ajutorul instrumentului de măsură (3) a cărui scală este gradată în valori de absorbanță și transmisie.

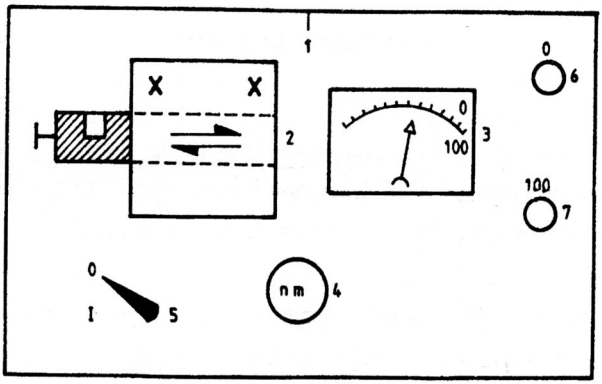


Fig. 6. Panoul frontal al aparatului Spekol

1- panoul frontal al aparatului; 2- dispozitiv pentru cuve; 3- instrument de măsură; 4- tambur pentru fixarea lungimii de undă; 5- buton obturator; 6- buton pentru reglarea poziției de zero a instrumentului de măsură (3); 7- buton pentru reglarea poziției de 100 a instrumentului de măsură (3).

Fixarea lungimii de undă la care urmează să se facă determinarea se realizează cu ajutorul tamburului (4), pe care sunt trecute valorile în nm ale lungimilor de undă. Butonul (5) acționează asupra unui obturator, care deschide și închide accesul la fotocelulă.

Butoanele (6) și (7) servesc la aducerea acului instrumentului indicator la zero când butonul (5) se află în poziția „0" respectiv 100 când butonul (5) se găsește în poziția „I", iar cuva din dreptul celulei fotoelectrice conține proba martor pentru care se consideră absorbanța nulă.

Aparatul Spekol poate fi folosit și la analiza fluorimetrică, nefelometrică și turbidimetrică, el fiind prevăzut cu anexe corespunzătoare, care înlocuiesc dispozitivul EK folosit în cazul măsurătorilor spectrofotometrice, al cărui panou frontal este prezentat în figura 6.

1.2.4. MODUL DE LUCRU

a) *Prepararea soluțiilor.*

Soluția de fier se poate prepara din sare Mohr $\{(NH_4)_2\ Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O\}$, care este o substanță etalon, din alaun feriamoniacal $(NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O)$ sau clorură ferică($FeCl_3$). Fierul bivalent din sarea Mohr se oxidează la fier trivalent cu HNO_3 conc.

De exemplu, pentru o soluție ce conține 55,85 μg Fe^{3+}/mL se cântăresc 0,2703 g $FeCl_3$ pentru un volum de 1000 mL soluție (deci $1 \cdot 10^{-3}$ M).

În analiză se folosește o soluție tampon de $CH_3COOH - CH_3COONH_4$ de pH =5 și soluție apoasă de acid sulfosalicilic de concentrație 20%. Soluția tampon se prepară astfel: într-un balon cotat de 1000 mL se adaugă 40 g CH_3COONH_4, 50 mL CH_3COOH glacial și apă distilată până la semn. Soluția de A.S.S. se prepară prin cântărirea a 20 g substanță care se trece cantitativ cu apă distilată într-un balon de 100 mL.

Pentru trasarea graficului de etalonare, din soluția de fier trivalent de concentrație cunoscută, se adaugă cu ajutorul unor pipete gradate, curate și uscate, în baloane cotate de 25 mL volume cuprinse între 1–7 mL. În fiecare balon cotat se adaugă apoi 10 mL soluție tampon $CH_3COOH - CH_3COONH_4$ de pH = 5 și 1 mL soluție de A.S.S. 20%. Se completează baloanele cotate până la semn cu apă distilată, se astupă cu dopurile, se agită pentru omogenizare și se măsoară absorbanța față de o soluție martor, la lungimea de undă de 460 nm în cuve de 1 cm. Soluția martor se prepară prin adăugarea într-un balon cotat de 25 mL a 10 mL soluție tampon $CH_3COOH - CH_3COONH_4$ și 1 mL soluție de A.S.S. 20%, apoi se completează balonul la semn cu apă distilată și se agită pentru omogenizare.

b) Determinarea absorbanțelor.

Se folosește spectrofotometrul Spekol, efectuând următoarele operații:

1. Se conectează aparatul la rețeaua electrică;

2. Se comută butonul de la redresorul de alimentare anexat aparatului pe

poziția „EIN". În această poziție se lasă aparatul să se încălzească minimum 5 minute, timp necesar pentru intrarea în regim stabil de lucru.

3. Se pune într-una din cuve proba martor, iar în cealaltă soluția de măsurat. Suprafețele transparente ale cuvelor trebuie să fie perfect curate și uscate.

4. Se fixează cu ajutorul butonului (6) poziția acului indicator al instrumentului de măsură pe poziția zero % (transmisie nulă) când butonul(5) se află în poziția „0" (închis).

5. Se fixează lungimea de undă acționând butonul (4);

6. După fixarea lungimii de undă având, soluția martor în dreptul fotocelulei, se deschide fanta obturatorului prin comutarea butonului (5) pe poziția „I".

7. Se aduce acul indicator pe poziția 100 % din butonul (7);

8. Se închide obturatorul (5), verificând dacă acul indicator revine pe poziția zero.

9. Se aduce în fața fotocelulei soluția de măsurat și se deschide din butonul (5) obturatorul aparatului, citindu-se pe instrumentul de măsurare absorbanța. Se repetă operațiile de la punctele 6, 7, 8 și 9 pentru fiecare soluție în parte supusă spectrometrării.

Observație: Pentru protejarea fotocelulei butonul (5) va sta în mod obișnuit în poziția „0" (închis). El va fi trecut pe poziția „I" numai pentru scurt timp, atât cât durează citirea absorbanței după care se trece imediat în poziția de obturare („o");

Datele obținute se trec într-un tabel de forma:

Nr. probei	Volumul soluției de Fe^{3+} (mL)	Concentrația Fe^{3+} (μg/mL)	Absorbanța
1	1	C_1	A_1
2	2	C_2	A_2
3	3	.	.
4	4	.	.
5	5	.	.
6	6	.	.
7	7	C_7	A_7

1.2.5. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

a) Cu datele obținute se trasează un grafic de etalonare asemănător celui prezentat în figura 3.

Se primesc două probe de soluții de concentrații necunoscute de ion Fe^{3+}, care se pregătesc conform modului de lucru, punctul a. Se determină absorbanțele soluțiilor probelor de concentrații necunoscute și din graficul de etalonare se determină aceste concentrații prin interpolare. Se exprimă concentrația probelor necunoscute în μg/mL.

b) Concentrația probelor primite în analiză se determină și prin calcul statistic aplicând metoda celor mai mici pătrate. Prin acest calcul, folosind datele de la trasarea graficului de etalonare se determină parametrii b și a conform relațiilor de la prelucrarea statistică a datelor, apoi concentrația cu relația:

$y = a + bx.$

Se exemplifică acest calcul pentru un set de determinări obținute la determinarea ionului Fe^{3+} cu A.S.S. și se compară rezultatele obținute prin cele două metode de interpretare.

1.2.6. PRELUCRAREA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

Dacă se efectuează un număr mare de determinări, rezultatele individuale se vor dispersa in jurul unei medii, după legea de distribuție a erorilor.

Se recomandă calcularea valorii medii $\bar{x}$ și a erorii medii pătratice s, care ne dă indicații asupra abaterii standard σ. Pentru un număr n de determinări, cele două mărimi menționate se calculează cu ajutorul formulelor:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} x_i}{n} \qquad (1)$$

$$s = \left[\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^{i=n} (\bar{x} - x_i)^2 \right]^{1/2} \qquad (2)$$

Deviația standard S_m (eroarea medie pătratică a mediilor) se calculează cu

formula:

$$S_m = s / n^{1/2} \qquad (3)$$

În cazul unei serii de măsurători a unei mărimi dependente liniar de concentrație, se poate obține dreapta cea mai probabilă prin metoda celor mai mici pătrate. Parametrii **b** și **a** din ecuația dreptei y = a + bx se determină cu formulele:

$$b = \frac{\sum x_i y_i - (\sum x_i \cdot \sum y_i)/n}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n} \qquad a = \bar{y} - b\bar{x} \qquad (4)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} \qquad \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \qquad (5)$$

în care n este numărul de determinări.

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} (\bar{x} - x_i)^2}{n} \right]^{1/2} \qquad (6)$$

Exemplu pentru aplicarea metodei celor mai mici pătrate

S-au efectuat o serie de determinări de absorbanțe pentru soluții etalon de Fe^{3+}. Reprezentarea grafică a absorbanțelor citite în funcție de concentrația soluțiilor etalon a condus la o dreaptă, dar există și puncte dispersate. Rezultatele sunt trecute în tabelul de mai jos.

Determinarea parametrilor b şi a prin calcul statistic folosind datele de la trasarea graficului de etalonare de la determinarea Fe^{3+} cu A.S.S.

Nr. det	Conc. $Fe^{3+}(x_i)$ µg/mL	$A(y_i)$	x_i^2	$x_i y_i$
1	2,234	0,180	4,9907	0,4021
2	4,468	0,365	19,9630	I,6308
3	6,702	0,550	44,9168	3,6861
4	8,936	0,730	79,8520	6,5232
5	11,17	0,920	124,7689	10,2764
6	13,404	1,100	179,6672	14,7444
7	15,638	1,250	244,5470	19,5475

$\Sigma x_i = 62,552 \quad \Sigma y_i = 5,095 \quad \sum x_i^2 = 698,7056 \quad \Sigma x_i y_i = 56,8105$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{62,557}{7} = 8,963 \qquad \sum x_i^2 = 698,7056$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} = \frac{5,095}{7} = 0,7278 \qquad \Sigma x_i y_i = 56,8105$$

$$b = \frac{\sum x_i y_i - (\sum x_i \cdot \sum y_i)/n}{\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n} = \frac{56,8105 - 62,552 \cdot 5,095/7}{698,7056 - (62,552)^2/7} =$$

$$= \frac{56,8105 - 45,5289}{698,7056 - 558,9646} = \frac{11,2816}{139,741} = 0,0807$$

$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0,7278 - 0,0807 \cdot 8,936 = 0,7278 - 0,7211 = 0,0067$

$y = a + bx = 0,0067 + 0,0807 \cdot x$

$$x = \frac{y - a}{b} = \frac{y - 0,0067}{0,0807}$$

Observație: În mod asemănător se vor prelucra datele la lucrările unde se pretează acest mod de calcul.

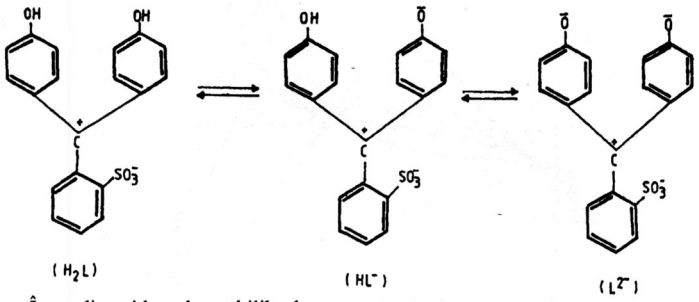
1.3. STUDIUL INDICATORILOR PRIN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ÎN VIZIBIL. DETERMINAREA CONSTANTEI DE STABILITATE K_1 A FENOLSULFONFTALEINEI (ROȘU DE FENOL)

1.3.1. PRINCIPII TEORETICE

Fenolsulfonftaleina cu formula moleculară $C_{19}H_{14}O_5S$ își schimbă culoarea în funcție de pH, corespunzător speciilor existente în soluții. Se consideră gruparea sulfonică a $-SO_3^-$ ca neprotonată în gama de pH cuprinsă între 1-12. Echilibrele susceptibile de a fi studiate și care au influență asupra structurii și culorii indicatorului, se vor referi la schimbul de protoni, pe care îl implică cele două grupări

oxidrilice.

Se notează prin L^{2-} fenolsulfonftaleina neprotonată şi prin HL^- şi H_2L cei doi acizi care se formează prin fixarea protonului la cei doi atomi de oxigen fenolic:



În mediu acid are loc echilibrul:

$$HL^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2L + HOH \qquad (1)$$

Caracterizat cantitativ de constanta de stabilitate:

$$K_2 = \frac{[H_2L]}{[HL^-][H_3O^+]} \qquad (2)$$

În mediu bazic are loc echilibrul de formare al speciei L^{2-} din HL^-.

$$L^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HL^- + HOH \qquad (3)$$

Caracterizat cantitativ de constanta de stabilitate:

$$K_1 = \frac{[HL^-]}{[L^{2-}][H_3O^+]} \qquad (4)$$

În figura 1 sunt reprezentate spectrele de absorbţie în domeniul vizibil pentru o serie de soluţii în care concentraţia totală a fenolsulfonftaleinei a fost totdeauna de 10^{-4} moli/L.

Tăria ionică a soluţiei a fost constantă, în toate aceste soluţii, la valoarea de μ = 0,1 (KNO_3). Singurul parametru variabil a fost pH-ul.

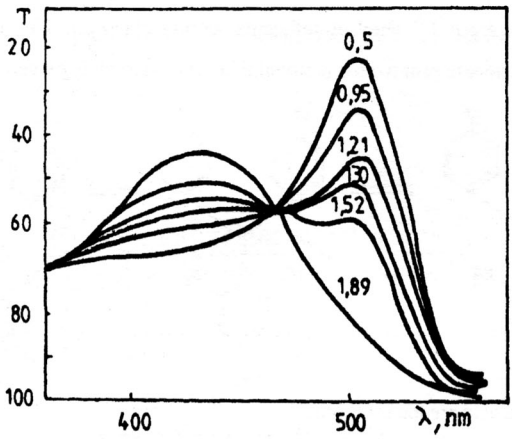


Fig. 1. Spectrele de absorbție ale fenolsulfonftaleinei la diferite valori ale pH-ului

$[H_2L]_T = 10^{-4}$ moli/L; $\mu = 0,1$.

Se observă că fasciculul de spectre obținut pentru un domeniu de pH cuprins între 0,5 şi 1,89 se intersectează într-un punct la $\lambda_i = 475$ nm.

Acest punct se numeşte punct izosbestic şi caracterizează echilibrul a două forme colorate.

Banda de absorbție cu un maxim la $\lambda_{max.2}$= 504 nm este atribuită speciei H_2L, iar banda cu un maxim la $\lambda_{max.1}$= 427 nm, speciei HL^-.

În fig. 2 se observă că cel de-al doilea fascicul de spectre, obținut pentru un domeniu de pH cuprins între 7,05 şi 9,5 se intersectează într-un punct izosbestic λ= 480 nm.

Banda de absorbție ou maximul λ_{max}= 555 nm este atribuita speciei L^{2-}.

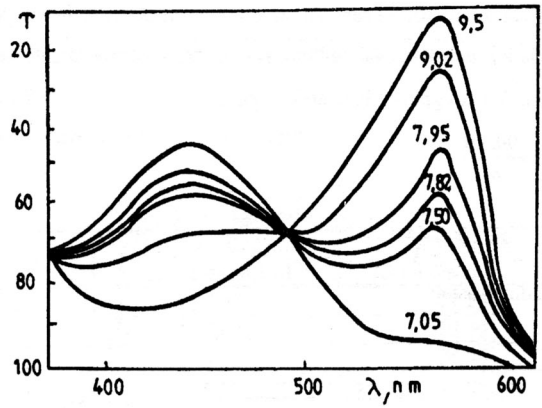


Fig.2. Spectrele de absorbție ale fenolsulfonftaleinei la diferite valori ale pH-ului.

$[H_2L]_T = 10^{-4}$ moli/L; $\mu = 0,1$.

1.3.2. PRINCIPIUL METODEI

Metoda constă în folosirea ecuației lui Henderson, aplicată la relațiile (2) și (4).

$$\lg K_2 = pH + \lg \frac{[H_2L]}{[HL^-]} \qquad (5)$$

$$\lg K_1 = pH + \lg \frac{[HL^-]}{[L^{2-}]} \qquad (6)$$

Este necesar să se determine potențiometric pH-ul soluției și spectrofotometric raportul celor două concentrații la echilibru.

Determinarea raportului $[H_2L] / [HL^-]$ se poate face coborând pH-ul până la o valoare la care în soluție nu există decât specia H_2L.

Se măsoară deci mai întâi absorbanța A pentru soluția cu un pH mai mic decât limita de pH a primului fascicol de spectre cu puncte izosbestice.

Se măsoară apoi absorbanța A_x pentru o soluție cu un pH cuprins în domeniul acestui fascicol, domeniu în care coexistă speciile H_2L și HL^-.

Deoarece în soluția pentru care s-a măsurat A, acidul H_2L există în proporție de 100% (gradul de ionizare este egal cu unitatea), iar cea corespunzătoare lui A_x există în proporție de α % (α= grad de ionizare), se poate scrie:

$$\frac{[H_2L]}{[HL^-]} = \frac{100-\alpha}{\alpha} \qquad (7)$$

unde: $$\alpha = 100 \cdot \frac{A_x}{A} \qquad (8)$$

care se deduce din ecuația:

100 .....A

α .....A_x

În mod asemănător se poate calcula raportul

$$\frac{[HL^-]}{[L^{2-}]} = \frac{\alpha}{100-\alpha} \qquad (9)$$

α fiind redat tot prin relația (8) unde A este absorbanța soluției cu pH mai mare decât limita superioară a domeniului de pH în care se obține al doilea fascicol de spectre cu puncte izosbestice.

Ținând seama de relațiile (7), (8), (9), relațiile (5) și (6) se pot scrie sub forma:

$$\lg K_2 = pH + \lg \frac{A - A_x}{A_x} \qquad (10)$$

$$\lg K_1 = pH + \lg \frac{A_x}{A - A_x} \qquad (11)$$

În partea practică a lucrării se determină constanta de stabilitate K_1. Pentru obținerea unor soluții de fenolsulfonftaleină cu diferite valori de pH, se folosesc soluții tampon obținute din acid citric 0,1 M și fosfat disodic 0,2 M.

Utilizarea soluțiilor tampon elimină determinarea potențiometrică a pH-ului cu electrod de sticlă și calomel.

1.3.3. MATERIALE ȘI APARATURĂ

Pentru trasarea spectrelor de absorbție și determinarea constantei de stabilitate

K_I, se folosesc următoarele materiale:

- soluție de fenolsulfonftaleină de concentrație 10^{-4} moli/L;
- soluție de NaOH 1N ;
- soluții tampon cu diverse valori de pH.

Tabelul 1

pH	V, mL acid citric 0,1 M	V, mL fosfat disodic 0,2 M
6,8	22,75	77,25
7,0	17,70	82,30
7,2	13,05	86,95
7,4	9,15	90,85
7,8	4,80	95,20
8,2	2,80	97,20

Pentru trasarea spectrelor de absorbție se folosește aparatul UV–VIS–Carl Zeiss Jena, iar pentru măsurarea absorbanțelor aparatul Spekol Carl Zeiss Jena sau VSU 2G.

1.3.4. MODUL DE LUCRU

Se prepară soluții tampon din fosfat disodic 0,2 M și acid citric 0,1 M, cu pH-urile corespunzătoare, conform tabelului 1.

Într-un balon cotat de 50 mL, se adaugă cu ajutorul unor pipete gradate, curate și uscate, 5 mL soluție de roșu de fenol 10^{-4} M și 10 mL soluție de NaOH 1 N. Se aduce la semn cu apă distilată.

Concentrația ionilor de oxidril în această soluție este $2 \cdot 10^{-1}$ M iar pH-ul corespunzător 13,3. La acest pH în soluție nu există decît specia L^{2-} (fenolsulfon-ftaleină neprotonată). Se determină absorbanța A la lungimea de undă 555 nm, în cuve de 1 cm, față de apă distilată.

În continuare se prepară o serie de probe la diferite pH-uri: 6,8 ; 7,0 ; 7,2; 7,4; 7,8; 8,2.

De exemplu, se aduce într-un balon cotat de 50 mL, 5 mL soluție roșu de fenol

10^{-4} M, 10 mL soluție tampon cu pH= 6,8, se aduce la semn cu apă distilată și se citește absorbanța A_1, la 555 nm în cuve de 1 cm. Se prelucrează în mod analog și pentru celelalte probe la valorile de pH= 7; 7,2; 7,4; 7,8; 8,2 și se citesc absorbanțele corespunzătoare A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, la cuvă de 1 cm, de asemenea în raport cu apa distilată, ca probă martor.

Pentru fiecare soluție preparată se trasează spectrele de absorbție în domeniul vizibil, la aparatul UV-VIS Carl Zeiss Jena.

1.3.5. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

Datele obținute din măsurătorile spectrometrice sunt trecute într-un tabel de forma:

pH	$A_x(\lambda=555\ nm)$	$\lg\frac{[HL^-]}{[L^{2-}]}=\lg\frac{A_x}{A-A_x}$	$\lg K_1$	$\lg K_{1\ mediu}$

Indicele x de la absorbanța A_x ,este egal cu l, 2, 3, 4, 5, 6.

În mod similar se pot determina constantele de stabilitate pentru indicatorii: timolsulfonftaleina, o-crezol sulfonftaleina, eriocromcianina R, etc.

1.3.6. PRELUCRAREA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE

Pentru un număr relativ mic de determinări care se fac în laboratoarele de analiză, pentru aprecierea valorii adevărate, respectiv a mediei generale, va trebui să se folosească **dispersia de selecție**, care se calculează cu ajutorul formulei:

$$s^2=\frac{\sum_{i=1}^{n}(\bar{x}-x_i)^2}{n-1} \qquad (1)$$

În continuare se va folosi eroarea medie pătratică a unei determinări x:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \qquad (2)$$

precum şi eroarea medie pătratică $s_{\bar{x}}$ a mediei de selecţie:

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\bar{x} - x_i)^2}{n(n-1)}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad (3)$$

Această apreciere a mediei generale, cu ajutorul unui număr mic de determinări, se spune că se realizează cu ceea ce se numeşte o selecţie redusă.

Pentru aceasta, va trebui să se cunoască distribuţia mărimii

$$t = \frac{|\bar{x} - x|}{s}, \text{ respectiv}$$

$$t = \frac{|A - \bar{x}|}{s_{\bar{x}}}, \text{ unde A este valoarea adevărată.}$$

În cazul unui număr redus de determinări (selecţie redusă), valoarea intervalului de o parte şi de alta a mediei de selecţie $\bar{x}$ în care se găseşte o determinare oarecare x_i, este dată de expresia $t \cdot s$.

Deci, se poate scrie:

$$\bar{x} - t \cdot s < x < \bar{x} + t \cdot s$$

Intervalul de o parte şi de alta a mediei aritmetice de selecţie $\bar{x}$, în care se găseşte valoarea adevărată A, sau ceea ce se numeşte intervalul de încredere ε, este dat de relaţia:

$$\varepsilon = 2t \cdot s_{\bar{x}}$$

Aşadar, se poate scrie:

$$\bar{x} - t \cdot s_{\bar{x}} < A < \bar{x} + t \cdot s_{\bar{x}}, \text{ adică}$$

$$\bar{x} - t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} < A < \bar{x} + t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}, \text{ respectiv}$$

$$\bar{x} - \varepsilon < A < \bar{x} + \varepsilon$$

Diferența x – A este o măsură a exactității analizei efectuate. Mărimea t se ia din tabel în funcție de numărul de determinări și de probabilitatea aleasă P în %. Pentru P = 95 %, valorile lui t sunt următoarele:

n	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{0,95}$	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26

Exemplu de aplicare a calculului statistic (eroarea medie pătratică a mediei) la determinarea constantei de stabilitate K_1 a fenolsulfonftaleinei (roșu de fenol).

Nr. det.	lg $K_1(x_i)$	lg $K_{1\,mediu}$ ($\overline{x}$)	($\overline{x}-x_i$)	$(\overline{x}-x_i)^2$	$\overline{x} \pm t \cdot s_{\overline{x}}$
1	7,80		0,03	0,0009	
2	7,87		– 0,04	0,0016	
3	7,83		0	0	
4	7,86	7,83	–0,03	0,0009	7,83± 0,028
5	7,81		0,02	0,0004	
6	7,83		0	0	
	Σx_i=47			$\Sigma(\overline{x}-x_i)^2$=0,0038	

$$\overline{x} = \frac{\sum x_i}{n} = \frac{47}{6} = 7{,}83$$

$$\Sigma (\overline{x} - x_i)^2 = 0{,}0038$$

$$s_{\overline{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{x} - x_i)^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{0{,}0038}{6{,}5}} = 0{,}011$$

Cum valoarea lui t pentru 6 determinări este 2,57, rezultă că:

$\lg K_{1\,mediu} = 7{,}83 \pm t \cdot s_{\overline{x}}$, adică

$\lg K_{1\,mediu} = 7{,}83 \pm 2{,}57 \cdot 0{,}011 = 7{,}83 \pm 0{,}028.$

1.4. ANALIZA PRIN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE A CROMULUI ȘI MANGANULUI DIN OȚELURI

1.4.1. PRINCIPIUL METODEI

Conform relației:

$$A_t = \sum_{i=1}^{n} A_i = l \sum \varepsilon_i c_i \quad (1)$$

absorbanța este o mărime aditivă. Relația (1) permite determinarea simultană a mai multor componenți prezenți în probă.

Calculul concentrațiilor se realizează cu ajutorul unui sistem de ecuații de gradul I și se obține scriind relația (1) pentru un număr de valori ale lungimii de undă egale cu numărul componenților.

La fiecare lungime de undă coeficienții ε_i au valori specifice care se determină anterior din date experimentale, cu ajutorul relației:

$$\varepsilon = \frac{A}{c\,l} \quad (2)$$

Se exemplifică acest calcul pentru determinarea spectrofotometrică a $KMnO_4$ în prezența $K_2Cr_2O_7$. În acest scop se trasează spectrele de absorbție ale celor doi componenți și ale amestecului lor.

Spectrele de absorbție sunt prezentate în figura 1. Se notează cu 1 spectrul de absorbție pentru soluția de $KMnO_4$ cu 2 spectrul de absorbție pentru soluția de $K_2Cr_2O_7$ și cu 3 spectrul de absorbție pentru amestecul în raport 1:1 a soluțiilor de $KMnO_4$ și $K_2Cr_2O_7$.

Se aleg două lungimi de undă notate cu λ_1 și λ_2. La aceste lungimi de undă un component trebuie să aibă absorbanță maximă și al doilea component absorbanță minimă.

Pe baza graficului din figura 1 se poate determina concentrația soluției de $KMnO_4$ și $K_2Cr_2O_7$ din amestec.

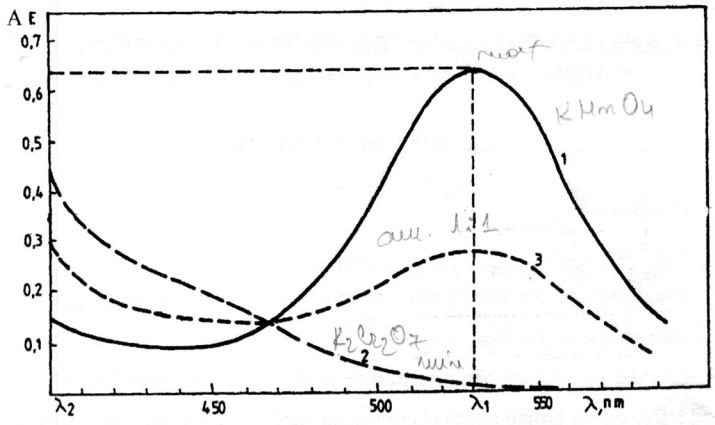


Fig. l. Spectrele de absorbție pentru soluțiile de $KMnO_4$ (1) și $K_2Cr_2O_7$ (2)

curbele 1,2 – spectrele componentelor luate separat;

curba 3 – spectrul amestecului celor două componente;

λ_1 și λ_2 – lungimile de undă la care diferența absorbanțelor celor doi componenți este maximă;

$c_{KMnO_4} = 4 \cdot 10^{-4}$ M $\qquad$ $c_{K_2Cr_2O_7} = 8 \cdot 10^{-4}$ M

Se scrie în acest scop expresia absorbanței amestecului pentru cele două lungimi de undă corespunzătoare absorbanței maxime a componentelor la λ_1 și λ_2.

$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot c_1 \cdot 1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot c_2 \cdot 1 \qquad (3)$$

$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot c_1 \cdot 1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} \cdot c_2 \cdot 1 \qquad (4)$$

Unde:

A^{λ_1} – este absorbanța amestecului la lungimea de undă λ_1;

A^{λ_2} – este absorbanța amestecului la lungimea de undă λ_2;

$\varepsilon_1^{\lambda_1}$ – este coeficientul molar de absorbție al $KMnO_4$ (componentul 1) la lungimea de undă λ_1;

$\varepsilon_1^{\lambda_2}$ – este coeficientul molar de absorbție al $KMnO_4$ la lungimea de undă λ_2;

$\varepsilon_2^{\lambda_1}$ – este coeficientul molar de absorbție al $K_2Cr_2O_7$ (componentul 2) la lungimea de undă λ_1;

$\varepsilon_2^{\lambda_2}$ – este coeficientul molar de absorbție al $K_2Cr_2O_7$ la lungimea de undă λ_2;

c_1 – este concentrația $KMnO_4$ în amestec (moli/L);

c_2 – este concentrația $K_2Cr_2O_7$ în amestec (moli/L);

l - este grosimea stratului de soluție exprimată în cm.

Pentru cazul în care grosimea cuvei este l=1 cm, relațiile (3) și (4) devin:

$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot c_2 \qquad (5)$$

$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot c_1 + \varepsilon_2^{\lambda_2} \cdot c_2 \qquad (6)$$

Rezolvând sistemul de mai sus (se scoate c_2 din (5) și se introduce în (6); respectiv se scoate c_1 din (5) și se introduce în (6)), se obține:

$$c_1 = \frac{A^{\lambda_2} - A^{\lambda_1} \dfrac{\varepsilon_2^{\lambda_2}}{\varepsilon_2^{\lambda_1}}}{\varepsilon_1^{\lambda_2} - \varepsilon_1^{\lambda_1} \dfrac{\varepsilon_2^{\lambda_2}}{\varepsilon_2^{\lambda_1}}} \qquad (7)$$

$$c_2 = \frac{A^{\lambda_2} - A^{\lambda_1} \dfrac{\varepsilon_1^{\lambda_2}}{\varepsilon_1^{\lambda_1}}}{\varepsilon_2^{\lambda_2} - \varepsilon_2^{\lambda_1} \dfrac{\varepsilon_1^{\lambda_2}}{\varepsilon_1^{\lambda_1}}} \qquad (8)$$

1.4.2. APARATURA

Pentru determinarea absorbanților soluțiilor de analizat se utilizează spectrofotometrul VSU-l, Carl Zeiss Jena.

Este un aparat de tip monofascicul, care poate fi folosit atât în vizibil prin folosirea unei lămpi cu filament de wolfram, cât și în ultraviolet când se utilizează o

lampă de hidrogen.

a) **Schema optică** a acestui spectrofotometru, a cărui monocromator prezintă un sistem de prisme ce poate acoperi domeniul ultraviolet şi vizibil, poate fi reprezentată ca în fig. 2.

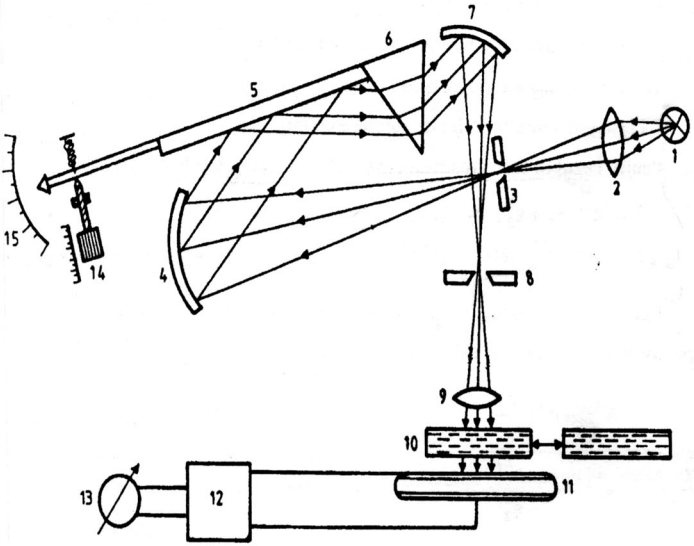


Fig. 2. Schema optică a spectrofotometrului VSU-1.

1 - sursă de radiaţii;

2, 9 - lentile ;

3 - fanta de intrare ;

4, 7- oglinzi concave ;

5 - oglindă plană ;

6 - prismă ;

8 - fantă de ieşire;

10 - cuve pentru soluţii;

11 – celulă fotoelectrică;

12 - amplificator pentru fotocurent;

13 - galvanometru;

14 - tambur pentru fixarea lungimii de undă;

15 - scară gradată.

Radiația luminoasă de o anumită lungime de undă selectată de monocromator cu ajutorul tamburului (14) care permite și citirea lungimii de undă pe scara gradată (15), pătrunde prin soluția care conține proba de analizat sau proba martor (solvent), apoi cade pe o celulă fotoelectrică (11). Fotocurentul care ia naștere se măsoară, prin compensare potențiometrică, cu ajutorul unui instrument de nul și se raportează la fotocurentul solventului determinat în condiții similare.

Pentru trasarea unui spectru de absorbție se repetă măsurătorile pentru diverse lungimi de undă potrivite prin modificarea poziției prismei (6), cu ajutorul tamburului (14). Acest aparat de mare precizie este foarte util, totuși nu este comod când este necesară trasarea unui număr mare de spectre, deoarece determinarea spectrului punct cu punct devine o operație migăloasă și obositoare.

b) **Descrierea aparatului.** Spectrofotometrul VSU-1 prezentat în fig. 3 și 4 permite măsurători de absorbanță A (scala roșie), respectiv de transmisie T (scala neagră), pentru lungimi de undă cuprinse între 200-2700 nm.

Noi vom folosi acest aparat pentru măsurători în domeniul vizibil pentru lungimi de undă cuprinse între 360-780 nm. Tamburul (5) permite alegerea lungimii de undă dorite, utilizând și tabelele anexate la prospectul aparatului.

Folosind comutatorul (13) pe poziția lx se pot face măsurători de absorbanță între A=0 și A=1, respectiv de transmisie T între 100 % și 10%. Pentru valori mai mari ale absorbanței și mai mici ale transmisiei comutatorul (13) se trece pe poziția 0,1 x.

Pentru efectuarea determinărilor aparatul este prevăzut cu două tipuri de lămpi:

- lampa cu incandescență (II), cu filament de wolfram, care emite în domeniul vizibil și în infraroșu, radiații cu lungimi de undă cuprinse între 360-2700 nm.

- lampă de hidrogen, care se montează în locul lămpii cu incandescență și emite radiații din ultraviolet cu lungimi de undă cuprinse între 200-380 nm.

Pentru a emite un flux luminos constant în timp, lămpile sunt alimentate cu curent continuu stabilizat (stabilizatorul de tensiune pentru lampa cu incandescență este montat pe perete și numerotat în fig.3 cu (I)).

Lumina provenită de la una dintre lămpi pătrunde în aparat printr-o fantă reglabilă a cărei lărgime se poate regla cu ajutorul unui șurub micrometric (4).

În aparat lumina este descompusă cu ajutorul unei prisme, iar radiația monocromatică necesară determinărilor se realizează cu ajutorul monocromatorului (III).

Lumina monocromatică cu lungimea de undă dorită, trece prin cuva cu solvent sau prin cuva cu soluție. Compartimentul cuvelor (6) este prevăzut cu un capac, prin ridicarea căruia se vede trenul cuvelor, cu trei locașuri, care pot glisa prin acționarea tijei corespunzătoare.

Comutatorul de măsurare (11) poate fi pus pe pozițiile D, L și M. Când comutatorul se pune pe poziția D, atunci fasciculul luminos venit de la monocromator este obturat. Dacă comutatorul se pune pe poziția L, atunci fasciculul luminos trece prin cuva cu solvent. Când comutatorul se află pe poziția M, fasciculul luminos trece prin cuva cu soluție de analizat.

După trecerea prin cuva cu solvent sau soluție, fasciculul luminos pătrunde la cutia fotocelulelor (IV) prevăzută cu dispozitivul de proiectare (15) și cu cutia obscură pentru scala de citit (7).

Fotocelula transformă energia luminoasă în curent fotoelectric a cărui intensitate este direct proporțională cu fluxul luminos primit. După amplificare, curentul acționează asupra electrometrului al cărui fir se vede pe cutia obscură pentru scala de citit (7).

În funcție de lungimea de undă a radiațiilor luminoase cu care se lucrează, aparatul dispune de trei fotocelule, sensibile pe domeniile indicate în tabelul de mai jos:

Receptor	Domeniu de sensibilitate
Celulă fotoelectrică tip MQVS	200 - 630 nm
Celulă fotoelectrică tip MVS	360 - 630 nm
Celulă fotoelectrică tip MV	630 -1000 nm

Cutia fotocelulelor (IV) conține fotocelula ca și electrometrul cu potențiometrul de măsurare și instalația de proiectare pentru reflectarea firului electrometrului. Pentru folosirea electrometrului și pentru potrivirea imaginii firului electrometrului servesc butoanele de reglaj instalate pe peretele din dreapta și pe cel din stânga al cutiei.

În partea dreaptă a cutiei se găsește butonul pentru pornire (19), butonul potențiometrului (20) pentru compensarea tensiunii de măsurare a electrometrului, butonul zimțat (21) pentru potrivirea clară a imaginii firului electrometrului.

În partea stângă a cutiei se găsește butonul zimțat (24) cu ajutorul căruia se poate deplasa firul electrometrului, fiind adus între cele două repere verticale de la mijlocul cutiei obscure și butonul (23) cu care se poate închide (poziția Z) sau deschide (poziția A) calea fasciculului luminos spre fotocelulă.

Pe partea din spate a cutiei fotocelulelor se află comutatorul (18) pentru cuplarea și decuplarea lămpii liliput pentru iluminarea firului electrometrului.

Prin condensator și obiectiv microscopul produce din firul electrometrului iluminat de lampa liliput, o imagine pe scara geamului mat, introdus în cutia obscură, situată pe capacul cutiei fotocelulei.

Tubul microscopului (15) cu ocularul de proiecție și cu prisma de deviere se fixează cu ajutorul șurubului zimțat (16). Ocularul de proiecție și prisma de deviere sunt strânse puternic pe tub de piulița de racord (17).

Pentru constatarea stării lipsite de tensiune, după compensare, cu ajutorul potențiometrelor și compensatorului, se folosește un electrometru cu un singur fir, ca instrument de zero.

1.4.3. MODUL DE LUCRU

a) Soluțiile de cercetat se așează în cuve și acestea în lăcașurile cuvelor în schimbătorul de probe fixat de cutia fotocelulelor prin scoaterea capacului de deasupra acestuia. Se agață suporturile cuvelor în interior și se închide etanș cu capacul.

b) Se conectează aparatul la rețea prin intermediul stabilizatorului de tensiune prin comutatorul principal (I) când se va aprinde lampa cu incandescență (II) conectată la comutatorul (3). Ca urmare se va aprinde lampa de control (2), cea de iluminat scala monocromatorului, cea de iluminat firul electrometrului și lampa pentru iluminarea scalei de citit la compensator (V).

Comutatoarele (18) și (19) se află în poziția „Ein".

c) Reglarea punctului zero al amplificatorului.

Se reglează cu ajutorul potențiometrului (24), butonul (23) fiind pe poziția Z când fotocelula este obturată, iar comutatorul de măsurare (11) pe poziția D, firul electrometrului conectat la împământare prin butonul (22), iar cu butonul (21) se potrivește imaginea clară a firului electrometrului. Butonul potențiometrului pentru compensare a tensiunii de debitare a electrometrului (20) se aranjează astfel ca deconectarea de la împământare (22), firul electrometrului de pe scală să nu se miște mult de la zero. Firul electrometrului se readuce la zero (între cele două repere verticale de pe scala obscură) folosind butonul (24).

d) Compensarea curentului de întuneric

Se lasă comutatorul (11) pe D, comutatorul domeniului de măsurare (13) pe lx, butonul (23) pe Z și se acționează butonul (22) când firul electrometrului se deconectează de la împământare. Se trage trenul cuvelor în dreptul ferestrei care închide accesul fluxului luminos la fotocelulă și din potențiometrul de curent de întuneric (14) de la compensator se acționează astfel încât firul electrometrului la conectarea cu pământul să nu mai producă nici o mișcare.

Dacă se schimbă fotocelula, atunci este obligatorie compensarea curentului de întuneric.

Astfel, această operație, ca și reglarea punctului de zero, se fac din când în când, nu la fiecare determinare.

e) Compensarea curentului de mers în gol (compensarea probei martor)

Folosind tamburul (5) se alege lungimea de undă dorită ținând seama de corespondența care există între diviziunile de pe tambur și tabelele anexate la prospectul aparatului, care prezintă lungimea de undă în nm.

Compensarea curentului de mers în gol se referă la curentul generat de fotocelulă când fluxul luminos străbate cuva cu proba martor (solvent), motiv pentru care aceasta se pune în drumul razelor de lumină.

Se aduce comutatorul de măsurare (11) pe L, se deschide fereastra fotocelulei, butonul (23) trecându-se pe A, se întrerupe legătura cu pământul a firului electrometrului prin butonul (22). Se produce o deviație a firului electrometrului care se anulează prin compensarea curentului folosind potențiometrul grosier (10) și fin (8), astfel încât la conectarea cu pământul prin butonul (22), firul electrometrului să nu producă nici o deviație.

Dacă compensarea nu este posibilă în modul prezentat, atunci se acționează asupra fantei prin rotirea șurubului micrometric (4) care modifică fluxul luminos care intră în aparat, prin reducerea lărgimii fantei la monocromator.

Observație: Totuși fanta trebuie să fie atât de larg deschisă încât să permită ca potențiometrul de valoare în gol „grosier" (10) să fie pus peste cel puțin 5 diviziuni de scală.

Compensarea se face până când firul electrometrului se plasează între cele două repere verticale de pe scala obscură.

Această operație este obligatorie, atunci când se schimbă lungimea de undă, solventul sau fotocelula.

f) Compensarea curentului de măsură (a probei de analizat).

Curentul de măsură este generat de fotocelulă, când fluxul luminos străbate cuva cu soluția de analizat la care măsurăm absorbanța, motiv pentru care aceasta se pune în drumul razelor de lumină.

Se aduce comutatorul de măsurare (11) pe M, se deconectează firul

electrometrului de la priza de pământ (22) iar deviația ivită se anulează până când se face compensarea cu butonul potențiometrului de măsurare (12), astfel încât la conectarea și deconectarea prizei de pământ, firul electrometrului să nu mai arate nici o deviație.

Pe scala roșie a compensatorului se citește absorbanța A, iar pe scala neagră a acestuia, transmisia T.

Pentru valori ale absorbanței mai mari decât unitatea, respectiv pentru valori ale transmisiei sub 10%, se trece comutatorul (13) al compensatorului pe domeniul de măsurare de 0,lx, când la valorile citite pe scala de absorbanță se va adăuga cifra l, iar valorile citite pe scala de transmisie se vor înmulți cu 0,1. Altfel, butonul (13) se găsește pe domeniul de măsurare de lx.

În acest mod se determină absorbanțele soluției de $KMnO_4$ de concentrație $4 \cdot 10^{-4}$ M, din 10 în 10 nm, în domeniul lungimilor de undă 400–620 nm folosind cuve de 1 cm. Se folosește apa distilată ca probă martor.

De asemenea se determină absorbanțele soluției de $K_2Cr_2O_7$, de concentrație $8 \cdot 10^{-4}$ M din din 10 în 10 nm, în domeniul lungimilor de undă 400–550 nm, folosind ca probă martor apa distilată. Cromul și manganul din oțel se aduc în soluție prin dezagregare cu un amestec de HNO_3 și HCl conc. Cromul trivalent și manganul bivalent din soluție se oxidează în mediu acid la $K_2Cr_2O_7$ și $KMnO_4$. Se folosește ca oxidant persulfatul de potasiu ($K_2S_2O_8$).

1.4.4. DEZAGREGAREA PROBEI

Dezagregarea oțelului și oxidarea cromului și manganului rezultat se face astfel: se cântărește 1 g de oțel și se dizolvă într-un amestec l/L HNO_3 și HCl conc. cu volumul de aproximativ 10 mL. Se diluează la l00 mL cu apă distilată și se încălzește la flacără mică 10–15 minute. Se răcește și se transferă cantitativ soluția obținută într-un balon cotat de 250 mL, care se aduce la semn cu apă distilată.

Se ia din această soluție cu ajutorul unei pipete gradate, un volum de 25 mL, care se introduce într-un pahar Berzelius, de 250 mL. Se adaugă câte 5 mL de H_2SO_4

conc. şi de H_3PO_4 conc., patru picături de $AgNO_3$ 0,5 n (drept catalizator) şi 50 mL de apă distilată; se adaugă 5 g $K_2S_2O_8$ şi se încălzeşte la fierbere 5 minute. Se răceşte şi se adaugă 0,5 g KI. Se încălzeşte din nou 5 minute, se răceşte şi se transferă într-un balon cotat de 100 mL, care se aduce la semn cu apă distilată. Din această soluţie se determină cromul şi manganul, şi tot pentru această soluţie se măsoară absorbanţele la lungimile de undă cuprinse între 400 şi 620 nm din 10 în 10 nm.

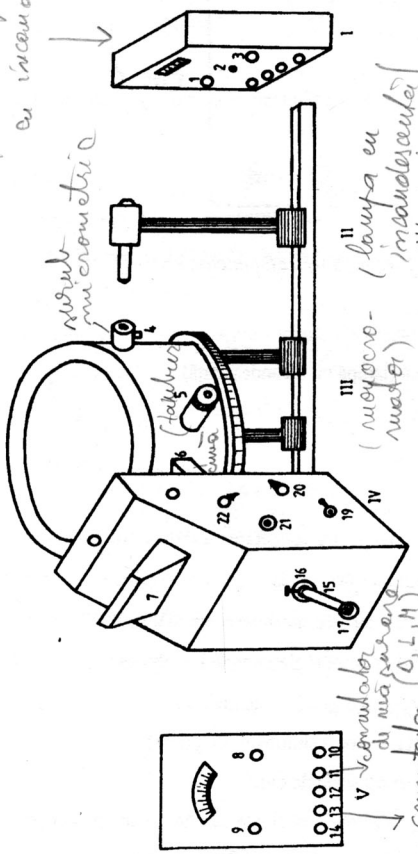


Fig. 3. Spectrofotometrul VSU-1

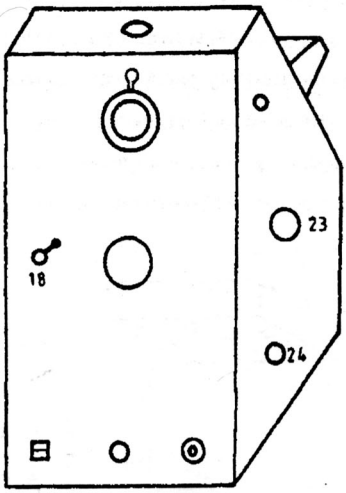


Fig. 4. Spectrofotometru VSU – 1

I – Stabilizator de tensiune

II – Sursă de lumină (lampă cu incandescență)

III – Monocromator

IV – Cutia fotocelulelor

V – Compensator

1 – comutator principal pentru conectarea stabilizatorului de tensiune

2 – lampă de control;

3 – comutator pentru lampa cu incandescență (6V şi 30W);

4 – şurub micrometric pentru reglarea fantei de intrare;

5 – tambur pentru alegerea lungimii de undă λ;

6 – compartimentul cuvelor (schimbător de probe);

7 – cutie obscură pentru scala de citit;

8 – potențiometru pentru reglarea fină a curentului de mers în gol;

9 – comutator pentru reglarea tensiunii fotocelulelor;

10 – potențiometru pentru reglarea grosieră a curentului de mers în gol;

11 – comutator de măsurare cu trei poziții: D, L și M ;

12 – potențiometru de măsurare a absorbanței, respectiv a transmisiei;

13 – comutator de subgame și sensibilitate (1x și 0,1x);

14 – potențiometru pentru reglarea curentului de întuneric;

15 – microtub pentru proiecția imaginii firului electrometrului;

16 – șurub zimțat pentru fixarea microtubului;

17 – piuliță de racord pentru fixarea ocularului de proiecție și a prismei de deviere;

18 – comutator pentru cuplarea și decuplarea lămpii liliput pentru iluminarea firului electrometrului;

19 – comutator pentru conectarea electrometrului;

20 –potențiometru pentru compensarea tensiunii de debitare a electrometrului.

21 – buton zimțat pentru potrivirea imaginii clare a firului electrometrului;

22 – buton pentru împământare;

23 – buton zimțat cu care se poate închide (inscripționat cu Z) sau deschide (inscripționat cu A) fotocelula;

24 – buton zimțat pentru deplasarea firului electrometrului.

1.4.5. PRELUCRAREA DATELOR EXPERIMENTALE

Cu datele obținute se trasează spectrele de absorbție pentru $KMnO_4$ ($c= 4\cdot 10^{-4}$ M), pentru $K_2Cr_2O_7$ ($c = 8\cdot 10^{-4}$ M) și pentru soluția de analizat ce conține amestecul de $KMnO_4$ și $K_2Cr_2O_7$. Spectrele de absorbție sunt similare celor prezentate în figura 1. Se determină $\varepsilon_1^{\lambda_1}, \varepsilon_1^{\lambda_2}, \varepsilon_2^{\lambda_1}, \varepsilon_2^{\lambda_2}, A^{\lambda_1}, A^{\lambda_2}$, și se calculează apoi concentrația $KMnO_4$ și $K_2Cr_2O_7$ cu ajutorul relațiilor (7) și (8).

1.5. POLARIMETRIA

1.5.1. PRINCIPII TEORETICE

Metodele polarimetrice de analiză se bazează pe devierea planului luminii polarizate de către unele substanţe.

Se cunoaşte că lumina obişnuită este formată din radiaţii de natură electromagnetică a căror oscilaţii se produc în toate direcţiile.

Câmpurile electrice şi magnetice ale acestora sunt perpendiculare între ele şi pe direcţia de propagare a luminii (figura 1 a).

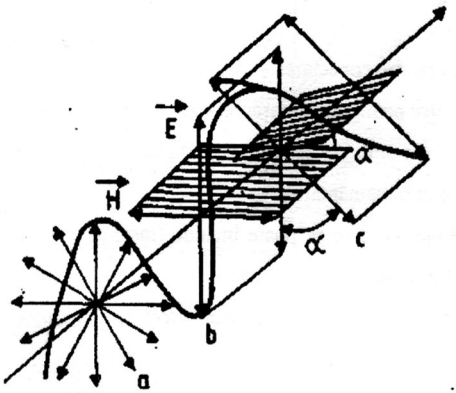


Fig. 1. Polarizarea luminii şi rotaţia optică

Dacă printr-un dispozitiv experimental se elimină toate direcţiile de oscilaţie exceptând una singură, se obţine lumina polarizată (figura 1.b). Deci lumina polarizată este aceea în care vectorul electric şi magnetic se află în acelaşi plan. Planul în care se produc oscilaţiile razei polarizate se numeşte plan de oscilaţii, iar planul perpendicular pe acesta, plan de polarizare (planul haşurat din figura l).

Anumite substanţe când sunt străbătute de lumina polarizată, prezintă proprietatea de a roti planul de polarizare cu un anumit unghi α (figura 1. c). Asemenea substanţe se numesc **optic active**, iar fenomenul poartă denumirea de

activitate optică.

Mai există şi o altă categorie de substanţe care nu prezintă proprietatea de a devia planul luminii polarizate. Acestea sunt optic inactive şi nu pot fi studiate polarimetric.

În cazul substanţelor optic active, acestea se deosebesc între ele prin sensul de rotaţie al luminii polarizate.

- spre dreapta sunt dextrogire şi se notează cu semnul (+) sau d;
- spre stânga sunt levogire şi se notează cu semnul (–) sau l.

Activitatea optică a substanţelor solide se datoreşte structurii cristaline a acestora. Prin distrugerea reţelei lor cristaline, în urma topirii sau dizolvării, aceste substanţe îşi pierd activitatea optică. Din această categorie fac parte: cuarţul, cloratul de sodiu, sulfatul de zinc şi altele.

La o altă categorie de substanţe mult mai numeroasă, activitatea optică este determinată de o anumită structură (asimetrică) a moleculelor sau a ionilor şi se păstrează independent de starea de agregare sau soluţie. Din această categorie fac parte numeroase substanţe organice, cum ar fi: zahărul, acidul tartric, unii aminoacizi, morfina etc.

În general, la compuşii organici activitatea optică se datoreşte prezenţei în moleculă a unuia sau mai multor atomi de carbon asimetrici (C*). Aceştia au toate cele patru valenţe satisfăcute cu atomi sau radicali diferiţi.

Fiecare substanţă optic activă se caracterizează printr-o anumită putere de rotaţie a planului de polarizare (α). Unghiul de rotaţie α al planului de polarizare depinde de natura substanţei optic active dizolvate, de lungimea de undă a radiaţiei luminoase, de temperatură, de concentraţia şi lungimea stratului de soluţie străbătut. Linia galbenă D a sodiului(λ = 589,3 nm) şi temperatura de 20°C sunt considerate în general condiţii standard.

Măsura activităţii optice caracteristice unei anumite substanţe este dată de rotaţia specifică [α] definită prin unghiul de rotaţie al unui strat de soluţie l=10cm (1 dm), având concentraţia de 1 g substanţă activă pură în 1cm^3 şi densitatea d:

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha}{l \cdot d} \qquad (1)$$

Dacă soluția conține c grame de substanță activă în 100 cm^3 soluție, rotația specifică va fi:

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot c} \qquad (2)$$

Pentru substanțe solide și lichide pure, rotația specifică este o mărime constantă și caracteristică. Astfel $[\alpha]_{D}^{20}$ pentru zaharoză, glucoză și fructoză prezintă valorile: + 66,55°, + 52,56°, –91,9°.

Deci obținerea unei substanțe optic active, a cărei rotație specifică este egală cu cea indicată în literatură, constituie o dovadă a purității optice a acelei substanțe.

Înmulțind rotația specifică cu masa molară M se obține rotația molară $[M]_{\lambda}^{t}$ care din motive practice de calcul se consideră a 100–a parte din valoarea acesteia:

$$[M]_{\lambda}^{t} = \frac{M[\alpha]}{100} \qquad (3)$$

Rotația specifică depinde de lungimea de undă a radiației și anume scade cu creșterea lungimii de undă. Variația rotației specifice în funcție de lungimea de undă se numește **dispersie optică rotatorie**.

Curbele de dispersie optică rotatorie sunt folosite pentru analiza structurală a substanțelor organice.

În scopuri analitice polarimetria este folosită cu precădere pentru determinarea concentrației diferitelor substanțe, optic active, măsurând unghiul de rotație, deci stă la baza analizei cantitative.

De menționat, că, între concentrația soluției și unghiul de rotație există o proporționalitate numai în cazul soluțiilor diluate și aceasta din cauza interacțiunilor moleculare din soluție care pot interveni între solvent și moleculele substanței optic active.

Dacă se cunoaște rotația specifică a unei substanțe optic active, prin măsurarea unghiului de rotație al planului de polarizare pentru o anumită grosime a stratului, se

poate determina din relația (2) concentrația soluției:

$$c = \frac{\alpha}{[\alpha]_D^{20} \cdot l} \cdot 100 \qquad (4)$$

Această relație stă la baza determinării cantitative a zaharozei ($C_{12}H_{22}O_{11}$) în absența unor produși optic activi, care se aplică în industria zahărului.

La unele substanțe cum sunt zaharurile, datorită trecerii treptate a moleculelor dintr-o formă structurală în alta, se constată și o variație în timp a rotației specifice. În aceste cazuri fenomenul poartă denumirea de mutarotație.

1.5.2. DETERMINAREA SUBSTANȚELOR OPTIC ACTIVE PRIN METODA POLARIMETRICĂ

Monoglucidele, oligoglucidele, poliglucidele, etc., având o asimetrie moleculară, datorită existenței atomilor de carbon asimetrici în molecula lor, prezintă activitate optică (deci sunt substanțe optic active).

Pe baza acestei proprietăți, glucidele și alte substanțe optic active pot fi determinate cantitativ prin metoda polarimetrică, folosind ca aparat de măsurare polarimetrul.

Schematic, polarimetrul are următoarea construcție (figura 2):

1. O sursă de lumină monocromatică (o lampă cu vapori de sodiu).

2. Un dispozitiv de polarizare, compus dintr-un nicol polarizor P și un sistem de lentile.

3. Un spațiu în care se pot așeza tuburile polarimetrice. Acestea sunt confecționate de obicei din porțelan și au la capete două ferestre (geamuri) de sticlă prinse cu capace ce se pot demonta, pentru spălare și umplerea tubului cu soluția de cercetat. Distanța dintre ferestre este înscrisă pe fiecare tub în mm (pentru calcul se transformă în dm).

4. Analizorul compus din doi nicoli și un sistem de lentile. Analizorul este solidar cu cadranul gradat și se poate roti în jurul axei sale.

5. Ocular reglabil prevăzut cu două lupe, prin care se pot citi mai ușor indicațiile cadranului.

Prin urmare cu ajutorul polarimetrului se poate măsura unghiul de rotație α, cu care este rotit planul luminii polarizate de către substanța optic activă.

Dispozitivul pentru producerea razelor de lumină polarizate în plan (polarizor) și dispozitivul pentru analiza lor (analizor) de obicei au aceeași construcție.

Ca polarizori și analizori se folosesc prisme sau plăci speciale tăiate din diferite materiale. Cea mai perfecționată este prisma nicol care este confecționată din spat de Islanda astfel: un cristal de spat de Islanda($CaCO_3$ notat S.I. cristalizat în romboedrii hexagonali și care prezintă fenomenul de birefringență (desfac o rază de lumină în două raze polarizate), tăiat oblic sub o înclinație mare și lipit (fără a i se schimba poziția) cu un strat suficient de gros de balsam de Canada (notat B.C.)

O rază de lumină intrând în prismă se bifurcă în raza ordinară "o" și cea extraordinară „e", care sunt polarizate în planuri reciproc perpendiculare. Balsamul de Canada are un indice de refracție mai mare decât indicele spatului pentru raza extraordinară, dar mai mic decât indicele spatului pentru raza ordinară.

Din această cauză raza extraordinară pătrunde în stratul de balsam de Canada ca într-un mediu mai dens și iese din el în cea de a doua parte a cristalului ca într-un mediu mai puțin dens. Direcția razei emergente este paralelă cu cea a razei inițiale.

Raza ordinară întâlnește stratul de balsam ca pe un mediu mai puțin dens și căzând sub un unghi mai mare decât unghiul limită, se reflectă total fiind apoi absorbită de peretele inferior înnegrit al nicolului (P). Din nicol iese deci doar raza extraordinară sub forma unei raze polarizate în planul hârtiei (figura 3.).

Fiecare rază de la intrare descompunându-se în cristal în două componente, la trecerea prin nicol intensitatea luminii este slăbită teoretic la jumătate. Proprietățile optice ale luminii polarizate sunt diferite de cele ale luminii obișnuite.

Dacă se trece lumină monocromatică prin doi nicoli așezați pe aceeași axă intensitatea luminii transmise depinde de poziția reciprocă a celor doi nicoli. Când secțiunile principale ale celor doi nicoli, deci și planurile lor de polarizare, sunt paralele între ele, atunci lumina transmisă prezintă intensitate maximă (figura 4 a) și câmpul vizual apare complet luminat.

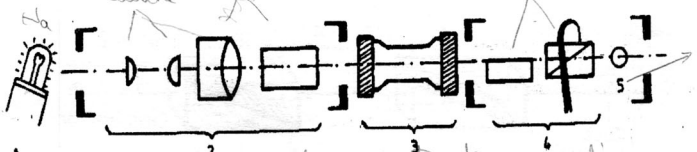


Fig. 2. Schema optică a polarimetrului circular

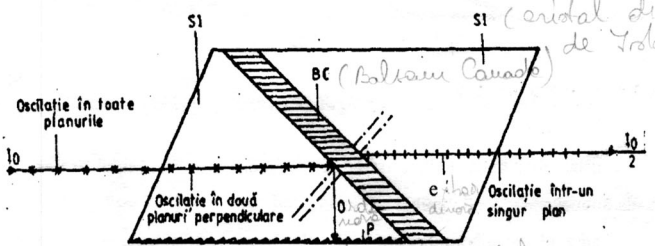


Fig. 3. Polarizarea luminii cu ajutorul prismei Nicol

Dacă se roteşte nicolul analizor în jurul axei sale, atunci câmpul vizual devine din ce în ce mai întunecat şi la un unghi de rotaţie de 90°, când secţiunile principale ale celor doi nicoli sunt perpendiculare între ele, se obţine o întunecare maximă.

În această poziţie nicolii sunt încrucişaţi (figura 4b), iar poziţia se numeşte **poziţie de extincţie**. La nicolii încrucişaţi raza care iese din polarizor nu trece prin al doilea nicol, ea este absorbită total şi câmpul apare întunecat. Al doilea nicol poate deci servi la determinarea planului de oscilaţie a luminii polarizate, motiv pentru care se numeşte analizor. Pentru un unghi de 180° se obţine din nou luminozitate maximă, iar pentru un unghi de 270° apare întunecarea maximă a câmpului vizual.

În practică, polarimetrele sunt construite puţin diferit de principiul expus mai sus, astfel încât la poziţia de perpendicularitate dintre planul de polarizare al luminii şi cel al analizorului, în ocular se observă un câmp luminat slab şi uniform.

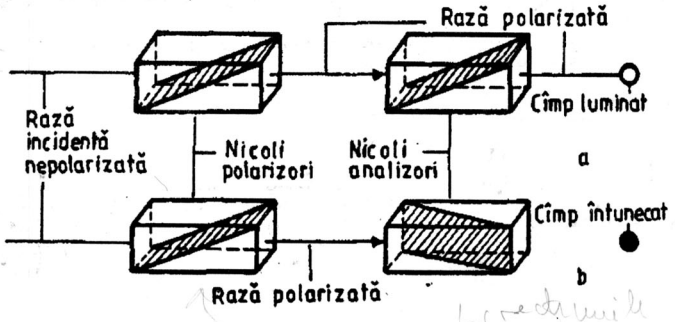


Fig. 4. Transmisia luminii prin doi nicoli: a - paraleli b - încrucişaţi

La cea mai mică deviere de la perpendicularitate, în cîmpul vizual apare o bandă întunecată pe fond luminat sau invers.

Cadranul analizorului are gradaţia zero corespunzătoare poziţiei de perpendicularitate, atunci când între polarizor şi analizor nu se găseşte nici o substanţă optic activă sau se găseşte apă distilată.

Dacă între polarizor şi analizor se introduce substanţa optic activă care roteşte planul luminii polarizate cu unghiul α, omogenitatea câmpului dispare. Rotind analizorul astfel ca să devină perpendicular pe noua poziţie a planului de polarizare al luminii, obţinând astfel o uniformitate a luminării câmpului vizual, se poate citi direct pe cadran unghiul α cu care a fost deviat planul luminii polarizate de către substanţa optic activă.

1.5.3. DETERMINAREA ROTAŢIEI SPECIFICE ŞI A CONCENTRAŢIILOR UNOR SOLUŢII DE ZAHĂR (GLUCOZĂ, FRUCTOZĂ) CU AJUTORUL POLARIMETRULUI CIRCULAR. (PARTEA EXPERIMENTALĂ)

Polarimetrul circular (cu penumbră) este reprezentat schematic în figura 5. Între polarizorul P şi tubul cu soluţie T este aşezată o lamă semiundă ($\lambda/2$) din cuarţ calculată pentru linia galbenă a sodiului (λ= 589,3 nm), astfel ca să ocupe numai regiunea centrală a fasciculului de lumină. Rolul ei este de a schimba direcţia de

vibrație a luminii liniar polarizate care trece prin ea și a delimita câmpul luminos al lunetei astfel încât iluminarea diferită a celor două regiuni a și a` să fie apreciată cu mare precizie.

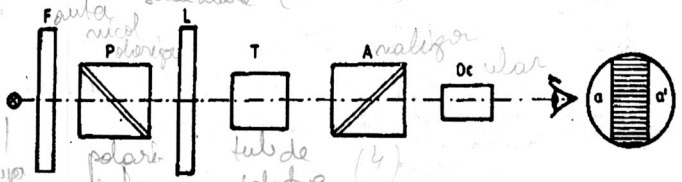


Fig. 5. Polarimetrul circular (cu penumbră)

- Se prepară soluții de zahăr (glucoză sau fructoză) în apă distilată de diferite concentrații procentuale cuprinse între 1%–6% (1–6 g zahăr pentru 100 cm^3 soluție).

- Se conectează aparatul la rețea și se așteaptă până ce lampa cu vapori de sodiu produce o lumină galbenă intensă.

- Se verifică punctul de zero al aparatului cu ajutorul tubului polarimetric, umplut cu apă distilată, rotind analizorul până la apariția câmpului uniform luminat.

Trebuie reținut faptul că polarimetrul circular de tip Carl Zeiss Jena este construit astfel încât câmpul mai apare uniform luminat (chiar mai puternic), în afară de poziția de perpendicularitate și în poziția de paralelism. Poziția analizorului la care se verifică punctul zero, respectiv se fac citirile, este aceea în care **o deplasare mică a analizorului produce modificarea netă a câmpului luminos**.

- Tubul T se umple complet cu soluția de analizat astfel ca între soluție și ferestrele de sticlă ale tubului polarimetric să nu existe bule de aer; să fie închis etanș pentru a nu se scurge lichidul în afară, iar ferestrele de sticlă să fie bine șterse.

- Înaintea fiecărei determinări se clătește tubul cu apă distilată apoi cu o porțiune din soluția de cercetat.

- Tubul polarimetric se introduce apoi în spațiul liber al aparatului, între polarizor și analizor.

Privind prin ocular va apare o neuniformitate a luminozității câmpului vizual, din cauza rotirii planului luminii polarizate de către substanța optic activă din soluție. Rotind analizorul cu un unghi egal cu cel cu care a fost rotit planul de polarizare, se va ajunge din nou la apariția câmpului uniform luminat.

Unghiul de rotație α poate fi citit pe discul polarimetrului cu o precizie de 0,05°, cu ajutorul unui vernier. Se repetă aceeași măsurătoare de mai multe ori determinându-se un α mediu. Se trasează curba de etalonare $\alpha_m = f(c)$, iar prin interpolare se determină concentrația necunoscută a unei soluții de zahăr.

În vederea determinării concentrației necunoscute a unei soluții de zahăr se mai poate proceda și altfel și anume, se determină unghiul de rotație α pentru această soluție și folosind valoarea medie determinată anterior pentru rotația specifică $[\alpha]$. se calculează concentrația c_x a soluției folosind relația (4).

$$c_x = \frac{\alpha}{[\alpha]_{mediu} \cdot l} \cdot 100 \qquad (4)$$

Rezultatele determinărilor se trec într-un tabel de forma:

Nr.	c%	α citit pe disc				α_{mediu}	l (dm)	$[\alpha]$	$[\alpha]_{mediu}$	c_x
det.	soluției	1	2	3	4					
1	1									
2	2									
3	3									
4	4									
5	5									
6	6									
7	c_x									

Se vor compara rezultatele obținute prin cele două metode.

1.6. REFRACTOMETRIA

1.6.1. PRINCIPII TEORETICE

În principiu la baza metodelor refractometrice de analiză stă fenomenul de refracție sau reflexie totală a unui fascicul de radiați luminoase la limita de separație dintre două medii cu indici de refracție diferiți.

Fenomenul de refracție se referă la schimbarea direcției de propagare a luminii la trecerea printr-o suprafață de separare a două medii, ambele omogene, dar de transparentă diferită. Se consideră două medii transparente 1 și 2 separate de suprafața AA` (figura l) și radiația luminoasă care trece din mediul 1 în mediul 2. Unghiurile i și r sunt unghiurile de incidență și respectiv de refracție.

Legea refracției se poate scrie sub forma:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n_{21} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{n_2}{n_1} \qquad (1)$$

unde n_{21}, se numește **indice de refracție relativ** al mediului al doilea față de primul. Primul mediu este acela în care se află raza incidentă iar al doilea mediu, cel în care se propagă raza refractată; v_1 și v_2 sunt vitezele de propagare a luminii în cele doua medii.

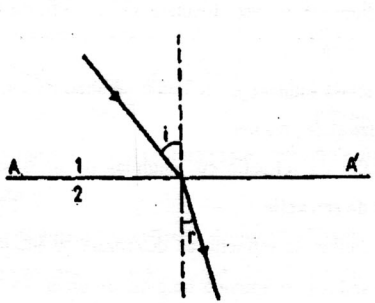


Fig. 1. Refracția luminii prin două medii transparente

Dacă lumina se propagă din mediu 2 în mediu 1 se poate scrie:

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n_{12} = \frac{n_1}{n_2} \qquad (2)$$

n_{12} fiind indicele de refracție relativ al mediului 1 față de mediul 2.

Indicele de refracție al oricărui mediu față de vid se numește **indice de refracție absolut** al mediului dat, numit simplu **indice de refracție**.

Dacă mediul 2 este mai dens decât mediul 1 ($n_2 > n_1$) raza refractată se apropie de normală și invers, dacă mediul 2 este mai puțin dens decât mediul 1 ($n_2 < n_1$) raza refractată se îndepărtează de normală.

Pentru cazul în care mediul 2 este mai puțin dens decât primul, există o valoare a unghiului de incidență i=1 pentru care unghiul de refracție r are valoarea r=90°. Pentru unghiuri de incidență mai mari decât l, raza nu se mai refractă ci se reflectă (nu mai trece în mediul 2), fenomen care poartă denumirea de **reflexie totală**.

Unghiul minim de incidență *l* pentru care r= 90° se numește **unghi limită**, valoarea sa calculându-se din relația:

$$\sin l = n_{21} = \frac{n_2}{n_1} \qquad (3)$$

Relația (3) arată că se poate determina indicele de refracție prin măsurarea unghiului limită. Aparatele folosite pentru determinarea indicelui de refractie, numite **refractometre**, funcționează pe baza fenomenului de reflexie totală a luminii, prin măsurarea unghiului limită.

La lichide și solide indicele de refracție depinde de lungimea de undă și de temperatură, iar la gaze și de presiune.

Variația indicelui de refracție cu lungimea de undă se numește **dispersia normală a indicelui de refracție**.

Majoritatea indicilor de refracție se determină cu lumină provenită de la o lampă cu vapori de sodiu la o anumită lungime de undă, λ= 589 nm (n_D) și fiind dependenți de temperatură, determinarea lor se face în regim termostatat, indicându-se temperatura la care s-a lucrat. De exemplu n_D^{25} , înseamnă că s-a folosit lumina monocromatică a liniei D a sodiului și s-a lucrat la 25°C.

La soluții și lichide indicele de refracție se determină față de aer, al cărui indice de refracție (1,000272 la p=1 atm și t=20°C) este considerat egal cu unitatea.

O mărime care nu depinde de starea fizică (solidă, lichidă, gazoasă) a probei, de temperatură sau presiune este refracția molară R_M. Pentru o substanță pură expresia matematică a refracției molare a fost dată de H. A. Lorentz și L. Lorentz:

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

în care n reprezintă indicele absolut de refracție al substanței, M este masa molară a acesteia, iar d este densitatea substanței. Refracția molară este o mărime aditivă și depinde de lungimea de undă.

1.6.2. DETERMINAREA INDICELUI DE REFRACȚIE LA LICHIDE

Indicele de refracție se determină cu ajutorul refractometrului Abbe, unul dintre cele mai folosite refractometre, deoarece este foarte comod de manevrat și necesită cantități mici din proba de analizat.

El este gradat direct în indici de refracție ceea ce permite o determinare directă a acestora și funcționează pe baza fenomenului de reflexie totală a luminii.

Schema de principiu a refractometrului Abbe este prezentată în figura 2.

Refractometrul este format din două prisme dreptunghiulare identice de flint (n_p = 1,75): prima (B) numită prismă de măsură a aparatului are un unghi α=60°, iar a doua (A) numită prismă de iluminare are un unghi β=30° și suprafața dinspre prisma B mată, aceasta pentru a împiedica scurgerea și evaporarea rapidă a lichidului. Această suprafață produce totodată o iluminare uniformă a stratului subțire (filmului) de substanță de analizat.

Între cele două prisme se așează lichidul de cercetat (2-3 picături cu ajutorul unei pipete) sub forma unei pelicule foarte fine (0,1 mm), în vederea determinării indicelui de refracție n.

Printr-una din fețele prismei A pătrunde lumina difuză a zilei reflectată de oglinda O.

Lumina care se refractă la suprafața de separație prismă A/Lichid, servește la iluminarea suprafeței de măsură prismă B/Lichid. Refracția la cea din urmă suprafață se face astfel încât în prisma B vor pătrunde doar razele de lumină având unghiul de refracție cel mult egal cu unghiul limită.

Deoarece prisma este mai densă optic decât lichidul (n_p> n), la suprafața de separare prismă A/Lichid are loc fenomenul de reflexie totală a luminii dacă unghiul de incidență i este mai mare decât unghiul limită *l*.

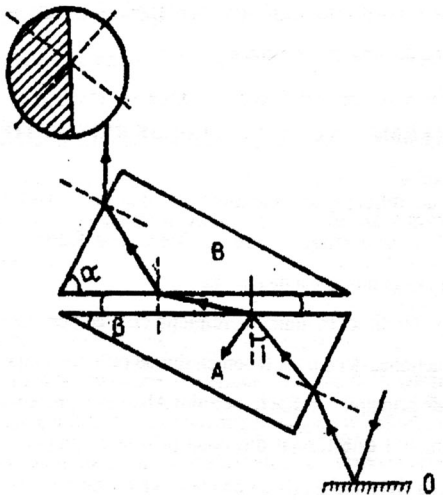


Fig. 2. Schema de principiu a refractometrului Abbe

Conform condiției reflexiei totale și anume pentru i>1, relația (3) în cazul nostru devine:

$$\sin l = \frac{n}{n_p} \qquad (5)$$

Acesta este motivul pentru care privind prin luneta aparatului se observă un câmp pe jumătate luminat (i < *l*), pe jumătate întunecat (i > *l*).

În câmpul vizual al lunetei sunt fixate două fire reticulare perpendiculare între

ele, iar citirea indicelui de refracție se face când limita de separație dintre cele două câmpuri se găsește la intersecția acestor fire reticulare așezate în cruce.

Dacă sursa de lumină nu este monocromatică, ci lumină albă (lumină solară, bec cu filament etc.) atunci datorită fenomenului de dispersie a luminii, în locul unei linii de separare nete a câmpului optic se obține o bandă irizată în culorile curcubeului, neclară. Pentru eliminarea acestui inconvenient, în tubul lunetei este montat un compensator cromatic, format din două prisme Amici care se pot roti în sensuri diferite, cu ajutorul unui șurub când se introduce o dispersie egală și de semn contrar cu cea a sistemului lichid-prismă, obținându-se astfel o limită netă a câmpului optic.

Citirea indicelui de refracție n a lichidului se face direct pe scala în formă de arc gradată direct în unități de indice de refracție până la a treia zecimală, a patra zecimală putându-se aproxima (ex. 1,3635).

La refractometrul Abbe se pot face determinări pentru acele lichide al căror indice de refracție n este cuprins între 1,30-1,70, limita superioară fiind condiționată de indicele de refracție al prismei, n_p=1,75.

Pentru determinarea indicelui de refracție se desprind cele două prisme prin manevrarea unui șurub. Înainte de fiecare determinare se curăță suprafața fiecărei prisme cu apă distilată și se șterge cu grijă cu hârtie de filtru sau cu o cârpă curată, iar între cele două prisme se pune lichidul de analizat cu o pipetă, după care, cu același șurub se apropie prismele între ele.

În vederea verificării exactității aparatului se face o determinare pentru apă distilată al cărei indice de refracție este 1,3330. Apoi se introduc rând pe rând și celelalte probe de analizat pregătite anterior conform lucrării practice experimentale, pentru care se citește indicele de refracție, respectând indicațiile de mai sus și anume:

Privind prin ocular, se va observa un spațiu luminos și altul întunecat, net delimitate între ele. Când nu apare linia de demarcație, înseamnă că nu s-a introdus suficient lichid între prisme. Se rotește de buton până când se aduce linia de demarcație la intersecția firelor reticulare. Această linie trebuie să fie clară, iar claritatea se obține manevrând de butonul corespunzător compensatorului cromatic.

Se citeşte apoi diviziunea de pe sectorul circular din dreptul liniei de reper care corespunde valorii indicelui de refracţie al lichidului de determinat.

După fiecare determinare se deschide şurubul corespunzător distanţării prismelor, iar acestea se vor spăla cu apă distilată şi se vor şterge cu hârtie de filtru.

Atenţie: Este interzisă atingerea prismelor cu pipeta deoarece sticla de flint este moale şi se zgârie uşor, motiv pentru care pipeta se ţine deasupra la o oarecare distanţă lăsându-se să cadă pe suprafaţa prismei câteva picături de apă distilată sau din soluţia de determinat.

1.6.3. DETERMINAREA REFRACTOMETRICĂ A CONŢINUTULUI DE ALCOOL ETILIC (% VOLUME) ÎN APĂ. (PARTEA EXPERIMENTALĂ)

Trasarea curbei de etalonare.

Se prepară o serie de soluţii etalon de alcool etilic-apă prin măsurarea cu ajutorul unor pipete curate şi uscate în pahare sau eprubete a următoarelor volume de apă şi alcool (cm^3).

V_1 cm^3, H_2O	V_2 cm^3, C_2H_5-OH	C_{alcool} (% vol)
4,8	0,2	
4,6	0,4	
4,4	0,6	
4,2	0,8	
4,0	1,0	
3,8	1,2	
3,5	1,5	
3,0	2,0	
2,5	2,5	

După omogenizarea amestecurilor obţinute se determină indicele de refracţie al fiecăruia dintre ele. Pentru aceasta se introduce cu o pipetă cantitatea de soluţie necesară intre cele două prisme ale refractometrului Abbe (câteva picături) şi se citeşte indicele de refracţie conform celor prezentate la punctul 2 al referatului. Este indicat să se repete de 3-4 ori determinarea indicelui de refracţie pentru fiecare probă

în parte făcându-se media determinărilor (aceasta prin deplasarea blocului prismelor din poziția de echilibru și aducerea limitei câmpului întunecat la intersecția firelor reticulare ale ocularului).

Se calculează eroarea medie pătratică a determinării, care nu trebuie să depășească valoarea unității minime de diviziune a scării. Dacă eroarea medie pătratică este mai mare decât o diviziune a scării determinarea se repetă.

Rezultatele determinărilor se reprezintă pe un grafic în coordonatele: indice de refracție - conținut de alcool (% volume), trasându-se astfel curba de etalonare.

Determinarea pentru proba necunoscută se efectuează în mod analog soluțiilor etalon, respectându-se aceleași condiții de lucru. Indicele de refracție obținut pentru proba necunoscută servește la determinarea concentrației de alcool în probă, prin interpolare, folosind curba de etalonare.

Se întocmește un tabel de forma:

Nr. det.	V_1 cm^3, H_2O	V_2 cm^3, C_2H_5-OH	c%	N citit pe scară				n mediu
				1	2	3	4	
1.								
2.								
3.								
4.								

1.6.4. DETERMINEREA RAPORTULUI MOLAR DE FORMARE A UNUI COMPLEX DIN DATE REFRACTOMETRICE. (PARTEA EXPERIMENTALĂ)

Indicele de refracție este una din constantele fizice care se pot măsura cu mare precizie, având la dispoziție o cantitate mică de substanță.

În general această constantă se folosește pentru stabilirea purității substanțelor, pentru determinări de structură moleculară etc. În această lucrare datele refractometrice se folosesc pentru determinarea raportului molar de formare a unui complex între $AlCl_3$ și citratul de sodiu. Dacă soluțiile de $AlCl_3$ și citratul de sodiu prezintă concentrațiile 1 M și respectiv 0,5584 M sunt **izorefractometrice**, adică au același indice de refracție.

La formarea diferitelor amestecuri între cele două soluții de bază vor apare

interacțiuni și indicele de refracție va prezenta abateri față de valoarea inițială (adică indicele de refracție al soluțiilor de bază). Această abatere va fi maximă pentru amestecul corespunzător formării complexului. Determinând indicele de refracție n_x pentru fiecare amestec în parte și indicele de refracție al soluției de $AlCl_3$ 1 M, notat cu n, se poate calcula diferența dintre cei doi indici de refracție $\Delta n = n_x - n$. Calculând fiecare diferență și reprezentând grafic Δn în funcție de volumul de $AlCl_3$ din fiecare amestec se obține o curbă cu un maxim. După poziția maximului, se determină la care din amestecuri apare formarea complexului și cunoscând concentrațiile inițiale, se calculează raportul molar în felul următor:

în V_1 cm^3 $AlCl_3$ 1 M există $\frac{1}{1000} \cdot V_1$, moli $AlCl_3$

în V_2 cm^3 citrat de sodiu 0,5584 M există $\frac{0,5584}{1000} \cdot V_2$ moli citrat de sodiu

$$\text{Raportul molar} = \frac{V_1}{V_2 \cdot 0,5584}$$

1.6.5. MODUL DE LUCRU

Se prepară cele două soluții de bază izorefractometrice și din acestea prin măsurarea cu ajutorul unor pipete curate și uscate se pregătesc zece amestecuri de $AlCl_3$ 1 M și citrat de sodiu 0,5584 M în pahare sau eprubete, în proporțiile următoare:

V_1 cm^3, $AlCl_3$ 1 M	V_2 cm^3, citrat de sodiu 0,5584 M
0,2	1,8
0,4	1,6
0,6	1,4
0,8	1,2
1,0	1,0
1,1	0,9
1,2	0,8
1,3	0,7
1,4	0,6
1,6	0,4

Se determină indicele de refracție al soluției de $AlCl_3$ 1 M și indicii de refracție ai amestecurilor dintre $AlCl_3$ și citratul de sodiu. Se calculează apoi abaterea Δn pentru fiecare amestec în parte și se reprezintă grafic Δn în funcție de volumul în cm^3 de $AlCl_3$ 1 M.

Se determină poziția maximului și se calculează raportul molar după formula prezentată mai sus. Datele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. det.	V_1 cm^3, $AlCl_3$ 1 M	V_2 cm^3, citrat de sodiu 0,5584 M	n	n_x	$\Delta n = n_x - n$
1.					
2.					
3.					
4.					

2. METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

2.1. DETERMINAREA FORȚEI ELECTROMOTOARE A PILELOR ELECTRICE

Scopul lucrării.

Determinarea forței electromotoare a pilei Daniell. Aceasta se compune dintr-o placă de cupru cufundată într-o soluție de sulfat de cupru și o placă de zinc cufundată într-o soluție de sulfat de zinc.

Cele două soluții sunt despărțite printr-un perete de material ceramic poros numit diafragmă, care împiedică amestecarea soluțiilor, dar permite trecerea ionilor SO_4^{2-} în timpul funcționării pilei (fig. l).

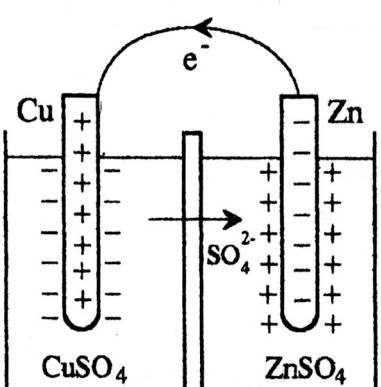


Fig. l. Pila Daniell Jacobi

Cât timp cele două metale nu sunt unite în exteriorul pilei printr-un conductor electronic, nu are loc nici o reacție în pilă. Când se stabilește un asemenea contact se desprind de pe placa de zinc ioni Zn^{2+} iar simultan se descarcă ioni Cu^{2+} din soluția de $CuSO_4$, depunându-se sub formă de cupru metalic pe placa de cupru. Totodată prin circuitul exterior trec electroni de la zinc la cupru. Placa de zinc formează deci polul negativ iar placa de cupru polul pozitiv al pilei. Prin diafragmă trec ionii SO_4^{2-} de la

electrodul pozitiv la cel negativ. La electrodul negativ se petrece conform celor de mai sus următoarea reacție:

$$Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad (1)$$ iar la electrodul pozitiv

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$$

Reacția globală: $Zn^0 + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu^0$

În pila Daniell are loc spontan dar ireversibil reacția (1) dacă introducem zinc metalic într-o soluție de sulfat de cupru; se depune cupru metalic și zincul. Se dizolvă sub formă de Zn^{2+}. Condusă astfel reacția, firește nu produce curent electric; toată energia se degajă sub formă de căldură. Pentru ca reacția de mai sus să decurgă în sens invers, trebuie să introducem în circuitul exterior al pilei Daniell, o diferență de potențial mai mare și opusă celei generată de pilă, în aceste condiții cuprul metalic trece în soluție sub formă de ioni Cu^{2+} iar ionii Zn^{2+} se depun pe placa de zinc, ca zinc metalic. Pila Daniell poate fi reprezentată prin următoarea formulă convențională:

$$(-)\ Zn/Zn^{2+}SO_4^{2-} \| Cu^{2+}SO_4^{2-}/Cu\ (+)$$

Partea experimentală. Modul de lucru.

După determinarea potențialelor celor doi electrozi de cupru și de zinc cu metoda compensației (J.C. Poggendorff) (fig. 2) se determină forța electromotoare a pilei formată din cei doi electrozi (fig. 1),

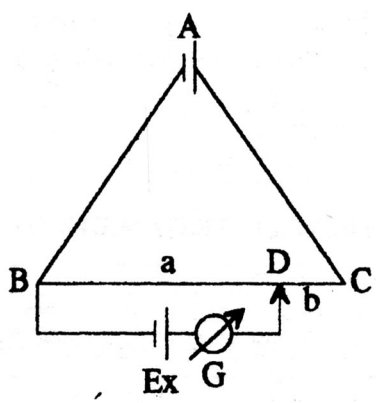


Fig. 2. Schema unui montaj pentru măsurarea f.e.m. a pilelor.

Aceasta se poate obține și prin calcul cu ajutorul formulei:

$E = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn}$

cunoscând valoarea potențialelor ce formează pila.

Valoarea potențialului de electrod se determină cuplând fiecare electrod în parte cu electrodul de calomel. Se va determina forța electromotoare pentru următoarele pile:

1. (+)Cu/$CuSO_4$ 1n ‖ $ZnSO_4$ 1n/Zn (-)
2. (+)Cu/$CuSO_4$ 0,1n ‖ $ZnSO_4$ 1n/Zn (-)
3. (+)Cu/$CuSO_4$ 0,01n ‖ $ZnSO_4$ 1n/Zn (-)
4. (+)Cu/$CuSO_4$ 1n ‖ $ZnSO_4$ 0,1n/Zn (-)
5. (+)Cu/$CuSO_4$ 1n ‖ $ZnSO_4$ 0,01n/Zn (-)
6. (+)Cu/$CuSO_4$ 0,1n ‖ $ZnSO_4$ 0,01n/Zn (-)

Interpretarea rezultatelor. Calcule.

Din valoarea acestor forțe electromotoare se calculează pe rând potențialele electrodului de cupru, respectiv celui de zinc, după relația:

$\varepsilon_{Cu} = E + \varepsilon_{cal}$ pentru electrodul de cupru

$\varepsilon_{Zn} = \varepsilon_{cal} - E$ pentru electrodul de zinc

Din cele două ecuații se cunosc E și ε_{cal} putând astfel calcula ε_{Cu} și ε_{Zn}. Potențialul electrodului de calomel la 20°C este 0,242V. După ce vom determina potențialul electrozilor de cupru, respectiv de zinc, putem calcula forța electromotoare a pilelor date mai sus cu ajutorul ecuației lui Nernst:

$$E = \varepsilon^0_{Cu} - \varepsilon^0_{Zn} + 0{,}029 \log \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}$$

2.2. TITRAREA POTENȚIOMETRICĂ REDOX

Scopul lucrării

Lucrarea urmărește dozarea ionilor Fe(II) din săruri feroase prin titrare cu o soluție de $KMnO_4$, în mediu acid.

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightleftarrows 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\text{sau } 5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

$$Fe^{2+} - 1\,e^- \rightleftarrows Fe^{3+}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\,e^- \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

Sistemul urmărit este o reacție de oxido-reducere:

Reactivi și aparatură

Un pH-mV-metru, un electrod indicator de platină, un electrod de referință Ag/AgCl/KCl (sat.) sau $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (sat.), un agitator magnetic, o biuretă, un pahar Berzelius, soluție 0,1N $KMnO_4$, soluția de analizat conținând Fe^{2+}.

Modul de lucru

Se introduce în paharul de titrare 5 cm^3 soluție de analizat (Fe^{2+}), după care se introduc în soluție cei doi electrozi (electrod indicator de Pt și electrod de referință Ag/AgCl/KCl(sat.).

Se pornește agitatorul magnetic și se încălzește soluția prin intermediul plitei electrice la o temperatură de 70-80°C.

Se leagă electrozii la bornele unui pH-mV-metru și se titrează cu o soluție 0,1 N $KMnO_4$, câte 0,5 cm^3. După fiecare adaos de titrant se citește diferența de potențial dintre cei doi electrozi și datele obținute se trec într-un tabel.

Nr. crt	$V_{KMnO_4\,0,1\,N}$ (mL)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2E/\Delta V^2$
1.	0			
2.	0,5			
3.	1			
4.	1,5			
5.	2			
6.	2,5			
7.	3			
8.	3,5			
9.	4			
10.	4,5			
11.	5			
12.	5,5			
13.	6			
14.	7			

Se reprezintă grafic E = f(V) şi $\Delta E/\Delta V$ = f(V) şi se determină din graficele obţinute V_e, cu ajutorul căruia se calculează cantitatea de Fe(II) din probă:

55,84 g Fe ..... 31,607 g $KMnO_4$

x ..... $V_e \cdot 0{,}0031607$ (T)

$$x = \frac{55{,}84 \cdot 0{,}0031607}{31{,}607} \cdot V_e \text{ , g Fe}$$

2.3. TITRAREA POTENŢIOMETRICĂ ÎN REACŢII DE PRECIPITARE

Scopul lucrării.

Este determinarea ionilor Cl^- prin titrare cu azotat de argint. Lucrarea constituie un exemplu de utilizare a metodelor potenţiometrice în evaluarea punctului de echivalenţă în cazul titrărilor de precipitare. Se evită astfel o etapă dificilă a metodei chimice corespunzătoare, şi anume alegerea adecvată a unui indicator al punctului de echivalenţă.

Se foloseşte montajul prezentat în figura 3.

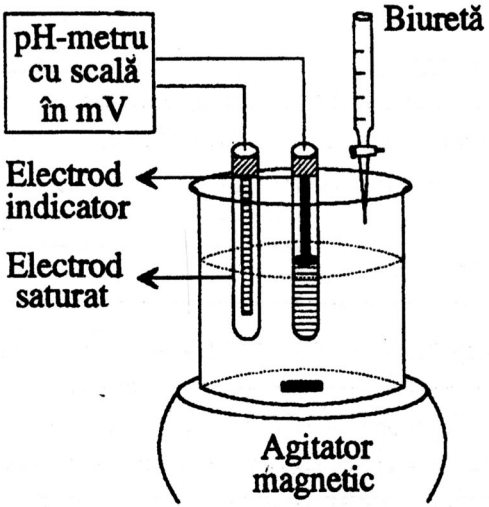


Fig. 3. Montajul folosit la titrarea potenţiometrică de precipitare.

Electrodul indicator este un fir de argint. Imediat după începerea titrării, firul de argint va fi acoperit cu AgCl transformându-se într-un electrod Ag/AgCl.

$AgCl_{(s)} + 1\ e^- \rightleftarrows Ag_{(s)} + Cl^-$

şi potenţialul va fi:

$$\varepsilon = \varepsilon^{o}_{Ag/AgCl} - 0{,}059 \lg[Cl^-]$$

Pe măsură ce se adaugă Ag^+ ($AgNO_3$), concentraţia Cl^- se schimbă deci şi valoarea potenţialului.

La punctul de echivalenţă soluţia este o soluţie saturată de AgCl în contact cu AgCl solidă. În consecinţă, concentraţia ionilor de clor şi de argint se va calcula cu ajutorul produsului de solubilitate.

$Ps=[Ag^+][Cl^-]$ cum $[Ag^+]=[Cl^-]$ rezultă $P_s=[Cl^-]^2$; $[Cl^-]=P_S{}^{1/2}$

Potenţialul electrodului indicator la punctul de echivalenţă este:

$$\varepsilon_{P.E.} = \varepsilon^{o}_{Ag/AgCl} - 0{,}059 \lg P_S^{1/2} = \varepsilon^{o}_{Ag/AgCl} - \frac{0{,}059 \lg P_s}{2}$$

După punctul de echivalenţă soluţia va conţine un exces de Ag^+. Concentraţia Cl^- va fi deci influenţată de efectul ionului comun.

Reactivi şi apratură

Un pH-mV-metru, un electrod indicator de argint, un electrod de referinţă de calomel, un pahar Berzelius, un agitator magnetic, o biuretă cu soluţie de $AgNO_3$ 0,1 N şi soluţie se analizat conţinând ioni Cl^-.

Modul de lucru

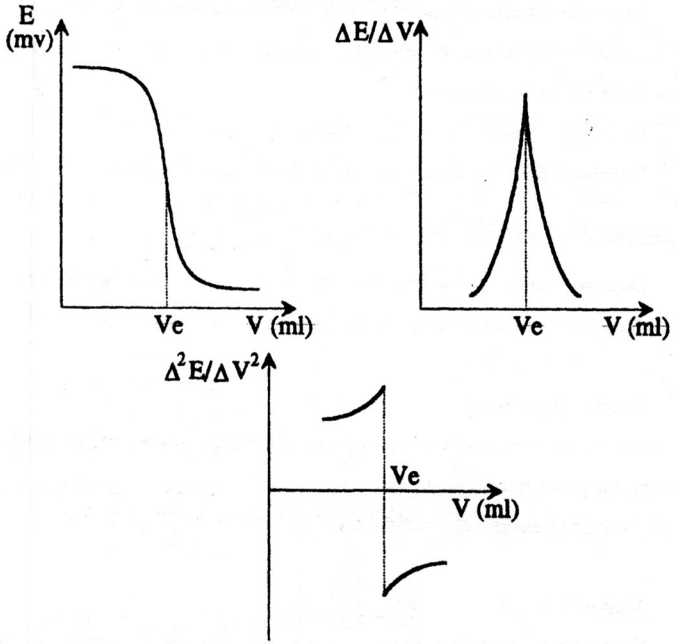
Se iau 5 mL probă de analizat, se diluează de 10 ori şi se introduc în paharul Berzelius. Se introduc în pahar cei doi electrozi şi se leagă la bornele pH-mV-metrului. Comutatorul de funcţiune al aparatului se aşează pe poziţia mV iar cel de domeniu, de preferinţă pe domeniul maxim 1400 mV. Se porneşte agitarea notându-se f.e.m. (E), se începe titrarea cu câte 0,5 mL $AgNO_3$, după fiecare adaos se citeşte valoarea f.e.m. După saltul de potenţial care indică punctul de echivalenţă se mai

continuă titrarea cu încă 5 adaosuri a câte 0,5 mL de titrant.

Se completează tabelul după modelul de mai jos:

Nr. crt	$V_{AgNO_3\ 0,1\ N}$ (mL)	E (mV)	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta^2E/\Delta V^2$
1				
2				
3				
4				
5				

Se reprezintă grafic E=f(V); $\Delta E/\Delta V$=f(V) şi $\Delta^2E/\Delta V^2$=f(V).



Din graficele obținute se determină V_e după modelul de mai sus după care se calculează cantitatea de Cl^- din probă:

169,86 g $AgNO_3$ ..... 35,453 g Cl

$V_o \cdot T$ .....x g Cl

$$x = \frac{35,453 \cdot 0,016986 \cdot V_e}{169,86}$$

în care 0,016986 reprezintă titrul soluției 0,1 M de $AgNO_3$.

2.4. PH-METRIE. TITRAREA ÎN REACȚII DE NEUTRALIZARE

Scopul lucrării.

Lucrarea prezintă posibilitatea utilizării metodelor potențiometrice în titrimetria bazată pe reacții de neutralizare. În cazul titrării acizilor sau bazelor slabe, metoda permite și determinarea valorilor pK_a pentru acidul sau baza slabă titrată. În lucrarea de față, metoda se va aplica la analiza unor probe de acid acetic și respectiv amoniac.

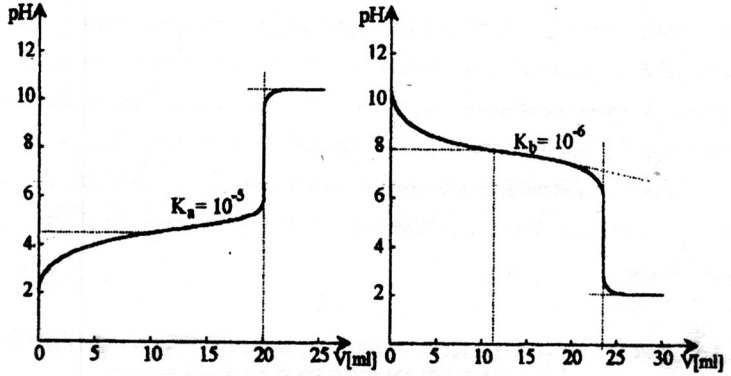


Fig. 4. Titrarea unui acid slab cu o bază tare (a) și a unei baze slabe cu un acid tare (b). Determinarea grafică a V_e și a valorilor pK_a.

Reactivi și aparatură.

Un pH-mV-metru, un electrod indicator de sticlă pentru pH, un electrod de referință Ag/AgCl sau calomel, un agitator magnetic, două biurete, două pahare Berzelius de 250 mL, soluție 0,1 N HCl și 0,1 M NaOH cu factor cunoscut.

Modul de lucru. Prelucrarea și interpretarea rezultatelor.

Calibrarea celulei de măsură și a mV-pH-metrului. Deoarece prin această lucrare se urmărește și determinarea valorilor pK_a ale acizilor slabi sau bazele slabe

titrate, va fi necesară etalonarea prealabilă a sistemului de măsură.

Titrarea unei probe de acid (bază) slab. Proba de acid (bază) slab se primeşte într-un pahar Berzelius de 250 mL şi se va dilua la un volum care să permită atât imersarea perechii de electrozi cât şi agitarea soluţiei cu ajutorul barei agitatorului magnetic. După pregătirea celulei, (perechea de electrozi se va spăla cu apă distilată înaintea introducerii în probă) electrozii se branşează la bornele corespunzătoare ale aparatului de măsură, acesta conectându-se la reţea. Se selectează domeniul maxim de pH (de regulă 0-14), se comută întrerupătorul aparatului pe poziţia "măsură (uneori marcată prin mV/pH) şi se porneşte agitarea notându-se valoarea pH indicată de aparat. Se porneşte titrarea lucrându-se cu incremente de 0,5 mL soluţie bază (acid) tare, notându-se valorile pH corespunzătoare fiecărui adaos, după stabilirea semnalului, Se reprezintă grafic funcţia pH=f(V) pe baza valorilor experimentale obţinute. Volumele de echivalenţă se vor determina grafic utilizându-se în calcularea masei de acid (bază) slab primit în analiză. Tot grafic se vor evalua valorile pK_a.

ATENŢIE. Metoda, pentru condiţiile experimentale precizate în referat, se va utiliza de preferinţă în intervalul 0,006-0,06g acid acetic, respectiv 0,0017-0,017 g amoniac/probă.

2.5. BIPOTENŢIOMETRIE. TITRAREA BIPOTENŢIOMETRICĂ REDOX IN CURENT NUL

În cursul titrării bipotenţiometrică se determină diferenţa de potenţial dintre cei doi electrozi, în funcţie de volumele de titrant adăugate.

Modul de lucru.

Se va urmării cazul când titrantul nu formează un sistem reversibil ci numai substanţa pe care o titrăm adică titrarea Fe(II) cu $K_2Cr_2O_7$. Se vor folosi doi electrozi de Pt identici, care vor fi polarizaţi într-o instalaţie clasică de electroliză folosind ca electrolit acidul percloric $HClO_4$ 0,1N. Polarizarea se va efectua până la degajarea O_2-ului la anod (c.c.a. 1,5 V). Cei doi electrozi polarizaţi (E_A şi E_C) se scot din celula

de electroliză şi se introduc în vasul de titrare B (fig. 5) în care se găseşte soluţia de Fe(II) acidulată cu acid sulfuric. Se conectează cei doi electrozi la pH-metru electronic a cărei schemă de principiu este redată în figura 5.

Se porneşte agitatorul magnetic M şi se notează diferenţa de potenţial dintre cei doi electrozi E_A-E_C=ΔE. Se începe apoi titrarea adăugând din biuretă soluţie 0,1N de $K_2Cr_2O_7$ câte 0,5 mL. notându-se după fiecare adaos diferenţele de potenţial dintre cei doi electrozi. La punctul de echivalenţă diferenţa de potenţial între electrozi va avea o valoare maximă. După punctul de echivalenţă diferenţa de potenţial scade din nou.

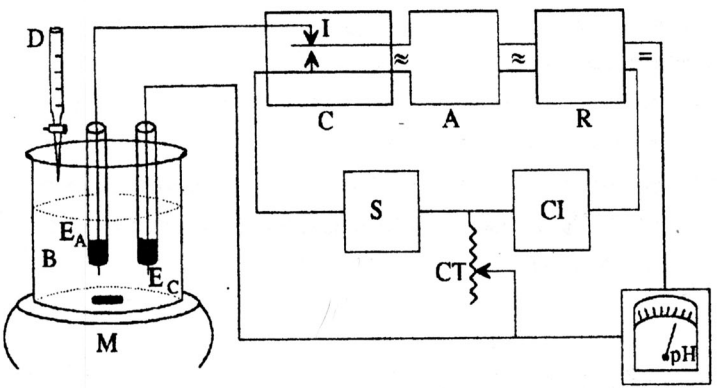


Fig. 5. Schema de principiu a unui pH-metru electronic.

E_A - electrodul de Pt anodizat; E_C - electrodul de Pt catodizat; I - întrerupător; C - convertizor; A - amplificator; R - rectificator; S - etalon; C.I. – conexiune inversă; C.T. - compensator de temperatură; B - vasul de titrare; D - biuretă; M - agitator.

Din aceste date se construieşte curba de titrare ΔE=f(V) din care se determină V_e adică volumul de titrant necesar pentru oxidarea integrală a Fe(II) la Fe(III) conform reacţiei:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O$$

Cunoscând V_e determinat din grafic se calculează cantitatea de Fe^{2+} din probă:

55,84 g Fe.....49 g $K_2Cr_2O_7$

x g Fe.....V_e 0,0049

$$x = \frac{55,84 \cdot 0,0049 \cdot V_e}{49}$$

2.6. ANALIZA CONDUCTOMETRICĂ. DETERMINAREA CONSTANTEI DE IONIZARE A UNUI ACID SLAB

Scopul lucrării.

Studiul ionizării unui acid slab prin determinări conductometrice directe.

Principii teoretice.

Ionizarea unui acid slab HA se desfăşoară conform reacţiei

$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$, constanta de ionizare fiind:

$$k_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (1)$$

Gradul de disociere al acidului se defineşte astfel: - numărul de moli de acid disociat raportat la numărul total de moli de acid dizolvat Notând C concentraţia totală a acidului se obţine:

$$\alpha = \frac{[A^-]}{[HA]+[A^-]} = \frac{[A^-]}{C} = \frac{[H^+]}{C} \qquad (2)$$

Din relaţiile (1) şi (2) rezultă:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \qquad (3)$$

Gradul de disociere poate fi corelat cu datele conductometrice, aplicând legea migrării independente. Având în vedere că în soluţie concentraţia ionilor H^+ sau A^- este egală cu αc, rezultă:

$$\lambda = \alpha C(\Lambda_{H^+} + \Lambda_{A^-}) \cdot 1000 = 1000 \alpha C \Lambda_\infty \qquad (4)$$

Factorul 1000 s-a introdus pentru a transforma unitatea de concentraţie din val/L în val/m^3.

Ţinând seama de definiţia conductivităţii echivalente:

$$\frac{\lambda}{C} = \frac{\Lambda}{1000} \tag{5}$$

rezultă:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \tag{6}$$

Combinând relațiile (3) și (6) se obține legea diluției a lui Ostwald:

$$K_a = \frac{\left(\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)^2 C}{\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right)} \tag{7}$$

care prin rearanjare, devine:

$$\frac{1}{\Lambda} = \left(\frac{1}{\Lambda_\infty}\right) + \frac{\Lambda C}{K_a \Lambda_\infty^2} \tag{8}$$

Relațiile (7) și (8) permit determinarea constantei de ionizare cu ajutorul valorilor experimentale ale conductivității echivalente.

Dacă se utilizează relația (7), este necesară valoarea constantei Λ_∞ care se calculează folosind relația:

$\Lambda_\infty = \Lambda_+ + \Lambda_-$

pe baza datelor din tabelul următor:

Ionul	H^+	OH^-	Na^+	K^+	NH_4^+	Cl^-	NO_3^-	CH_3COO^-
20°C	315	171	43	64	64	66	62	35
25°C	350	199	50	74	74	76	71	41

Pentru aplicarea relației (8) este necesară valoarea conductanței echivalente la mai multe concentrații ale acidului. Se determină apoi parametrii dreptei $1/\Lambda$ funcție de ΛC. Pentru aceasta se aplică fie metoda grafică fie metoda celor mai mici pătrate.

Constanta de ionizare este dată de relația:

$$K_a = \frac{a^2}{b} \tag{9}$$

unde a este ordonata la origine, iar b este panta dreptei. Această metodă nu

necesită cunoaşterea prealabilă a constantei Λ_{∞}.

Reactivi si ustensile.

1) NaOH 0,1N;

2) Acid acetic glacial (ρ = 1,05 g/cm^3), concentraţie aproximativă 17,5M;

3) KCl;

4) Conductometru şi celulă conductometrică;

5) Biuretă de 25 mL;

6) Baloane cotate (250 mL - 3 bucăţi, 100 mL- 4 bucăţi);

7) pahare Berzelius 100 mL (formă înaltă) - 7 bucăţi.

Mod de lucru.

Conductometrul Radelkis OK-102. Descriere şi mod de utilizare.

Conductometrul Radelkis OK-102 (figura 6) este un instrument electronic prevăzut cu celulă de imersie. Instrumentul indicator are două scale: cea superioară, gradată între 0 şi 5, iar cea inferioară gradată între 0 şi 15.

Comutatorul 2 permite fixarea domeniului de măsurare, iar valoarea măsurată reprezintă conductanţa corespunzătoare deviaţiei maxime a acului indicator.

Conductometrul se pune în funcţiune prin cuplarea la reţeaua de curent alternativ (220 V, 50 Hz) şi acţionarea întrerupătorului 1 după care se aşteaptă circa 10 minute pentru stabilirea regimului normal de funcţionare.

Calibrarea instrumentului se efectuează în două etape:

1) se fixează comutatorul 2 în poziţia 5 mS apoi menţinându-se apăsat butonul 4, se acţionează butonul până când acul indicator ajunge în dreptul reperului roşu de pe scală;

2) se trece comutatorul 2 în poziţia 15 mS şi se verifică dacă atunci când se apasă butonul 4 acul indicator ajunge în dreptul reperului roşu.

3) Dacă nu se realizează această condiţie, se acţionează cu o şurubelniţă potenţiometrul "CAL" din spatele aparatului până când acul ajunge în dreptul

reperului roşu, după care se repetă operaţiile 1 şi 2.

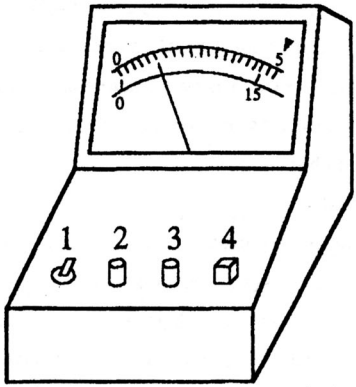


Fig. 6. Conductometrul Radelkis OK-102.

Măsurarea conductanţei.

Celula de imersie se spală cu apă distilată, iar în cazul în care trebuie evitată diluarea probei, se înlătură excesul de apă prin tamponarea uşoară cu hârtie de filtru.

Electrozii se introduc în soluţie astfel ca nivelul acesteia să depăşească electrodul superior cu cel puţin 1 cm. Se acţionează comutatorul 2 până când acul indicator se situează între limitele scalei de preferat în jumătatea dreaptă a acesteia.

Valoarea conductanţei se citeşte pe scala inferioară dacă comutatorul 2 este într-o poziţie marcată printr-un multiplu de 1,5, sau pe scala superioară, în caz contrar. Indicaţia aparatului se înmulţeşte cu factorul de scală (raportul între valoarea indicată pe comutatorul 2 şi valoarea marcată la extremitatea scalei). în încheiere se spală celula şi se introduce pentru păstrare apă distilată. Se întrerupe funcţionarea aparatului şi se decuplează de la reţea.

Prepararea soluţiilor.

Pentru a determina constanta celulei sunt necesare soluţii de KCL Se prepară 250 mL soluţie KC1 1N, cântărind pe sticlă de ceas la balanţa analitică cantitatea de

substanță solidă necesară. Aceasta se trece cantitativ într-un balon cotat.

Se prepară apoi o soluție de KCl cu concentrația de 0,1N.

În continuare se prepară 250 mL soluție de acid acetic glacial cu concentrația aproximativă 0,05N, diluând cu apă distilată volumul necesar de acid acetic glacial. Se determină concentrația exactă a acestei soluții prin titrare conductometrică cu NaOH 0,1N. în acest scop se măsoară 10 mL de acid acetic și se titrează. Titrarea se poate efectua și în mod obișnuit folosind ca indicator fenolftaleina. Volumul probei va fi în acest caz de 25 mL.

Soluțiile analizate în determinările conductometrice vor avea concentrațiile respectiv 1/5, 1/10, 1/50, 1/100 din concentrația soluției inițiale de acid acetic. Pentru a prepara aceste soluții se măsoară cu biureta volumele necesare de soluție cu concentrația aproximativă 0,05N și se diluează în baloane cotate de 100 mL.

Determinări conductometrice.

Soluțiile de KCl si cele 5 soluții diluate de acid acetic se transvazează în pahare Berzelius de 100 mL (formă înaltă) și se măsoară conductanța fiecăreia. Datele referitoare la soluțiile de acid acetic se înscriu într-un tabel de tipul următor:

Nr.	C (n)	L (S)	λ (S/m)	Λ (Sm^2/val)	$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	K_a	$pK_a = -\log K_a$
1							
2							
3							
4							
5							
			Media:			$(K_a)_{mediu}$ =	

Prelucrarea datelor.

Se calculează valorile θ_1 și θ_2 ale constantei celulei cu ajutorul relației θ=A/l, folosind datele din tabelul 1 și valorile conductanței determinate pentru soluțiile de KCl, după care se calculează media $\theta = (\theta_1 + \theta_2)/2$.

Se calculează datele referitoare la soluțiile de acid acetic: concentrații exacte,

conductivitate, conductivitate echivalentă, gradul de disociere. Se calculează constanta de ionizare, folosind atât relația (7) cât și relația (8).

Se reprezintă grafic concentrația probei în funcție de K_d.

Prezentarea rezultatelor.

Se prezintă rezultatele măsurătorilor, calculele detaliate și rezultatele calculelor.

$C_{H_3C\text{-}COOH}$	λ (S)	μ	α	K_d

$$\mu = \frac{1000 \cdot \lambda}{c};\ \alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty};\ \mu_\infty = 349{,}7\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}\ K_d = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}$$

$K_d \sim 10^{-5} - 10^{-6}$

2.7. ANALIZA PRIN REDIZOLVARE ELECTROLITICĂ

Modul de lucru.

Scopul lucrării este analiza prin redizolvare electrolitică a cuprului din diverse soluții care conțin ionii de Cu^{2+}. În acest scop se realizează montajul din figura 7.

Se introduc cei doi electrozi din platină în soluția care conține ionii de dozat (Cu^{2+}). Se reglează rezistența în circuit astfel încât miliampermetrul să indice o densitate de curent de 30 mA. În acest moment începe procesul de electroliză iar ionii de Cu^{2+} se depun pe catod, acesta căpătând culoare roșietică caracteristică cuprului. Se notează timpul cât a decurs procesul de electroliză (sec);

densitatea de curent (A/h) cu ajutorul cărora se poate determina cu ajutorul legii lui Faraday cantitatea de cupru depusă la catod. Procedând astfel putem verifica dacă datele obținute pe cale electrochimică corespund cu cele obținute pe cale chimică.

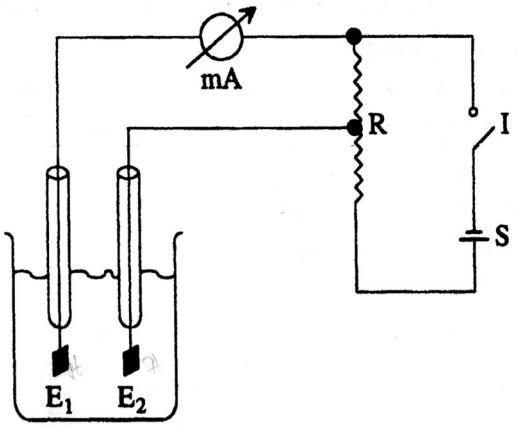


Fig. 7. Montajul folosit la analiza prin redizolvare electrolitică.
S - sursa de curent continuu (redresor cu seleniu); R - rezistența de reglare; mA - miliampermetru; E_1 și E_2 - electrozi de platină.

Urmează apoi etapa de redizolvare, când electrozii se așează într-o altă soluție de bază (apă distilată acidulată cu acid sulfuric), iar metalul depus (Cu) se redizolvă anodic, cantitativ. Ionii de Cu^{2+} se vor doza pe cale complexometrică în felul următor: soluția de analizat se tratează cu 5 mL soluție tampon (NH_4C1 + NH_4OH 1m) până la dizolvarea precipitatului și apoi un mic exces până se obține pH=8. Se adaugă murexid și se titrează cu o soluție 10^{-2} m de complexon III până la trecerea culorii de la galben-verzui la violet.

1 mL soluție complexon III 10^{-2} m corespunde la 0,6355 mg Cu.

Se compară datele obținute prin titrare cu cele obținute pe cale electrochimică ($m = K \cdot I \cdot t$).

2.8. ANALIZA ELECTROGRAVIMETRICĂ

Analiza electrogravimetrică este o metodă analitică ce constă în electrodepunerea cantitativă a unui metal pe un electrod, de obicei din platină, şi măsurarea masei de substanţă depusă.

Cantitatea de metal depusă este măsurată prin diferenţa dintre masa electrodului înainte şi după depunere. Depunerile de metal au loc pe catod; unele metale ca: Pb, Co, TI se depun la anod sub formă de oxizi.

Legile electrolizei, găsite de Faraday, pot fi condensate în ecuaţia:

$$m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot I \cdot t$$

m - masa separată la un electrod (în g.);

A - masa atomică a ionului care se descarcă;

n - valenţa ionului;

F - numărul lui Faraday = 96494 Coulombi;

I - intensitatea curentului, în amperi;

t - timpul în secunde.

$$\frac{A}{n \cdot F} = 0{,}0003297$$

În general, în practica separărilor electrogravimetrice potenţialul catodului se ia cu 0,2 V mai negativ decât potenţialul de descărcare al ionului respectiv.

Cum în cursul electrolizei concentraţia ionilor Cu^{2+} scade, ε_{Cu} devine mai negativ şi poate ajunge la o valoare la care un alt ion poate fi redus pe catod. Cazul discutat până acum este electroliza cu tensiune constantă aplicată celulei, respectiv curent constant.

Montajul folosit este cel din figura 8.

Catodul este din platină, sub formă de cilindru din reţea de fire de platină, anodul este un fir de platină, aşezaţi concentric pentru ca să se realizeze un câmp electric cât mai uniform. Electroliza cu curent constant se aplică de obicei când avem o singură specie de dozat.

Modul de lucru.

Se va urmări electrodepunerea cuprului prin electroliză la curent constant. În acest caz se utilizează montajul din figura 9.

Soluția de electroliză conține 125 g($CuS0_4 \cdot 5H_2O$), 50 mL H_2SO_4 conc. și 50 mL alcool etilic la litru de soluție. Ambii electrozi sunt din cupru.

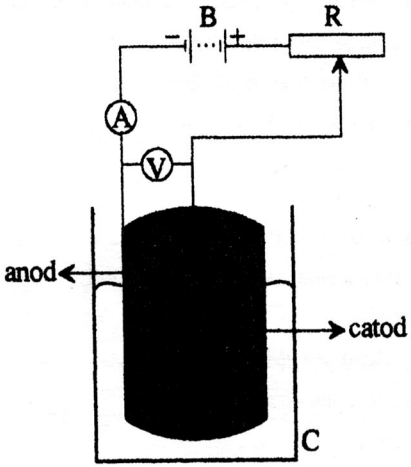


Fig. 8. Montajul folosit în analiza electrogravimetrică.
B- sursă de curent continuu; R - resort;
V - voltmetru; A - ampermetru; C - celulă de electroliză.

Se umple cuva de sticlă cu soluția de mai sus. Catodul se curăță cu hârtie de șmirghel, se spală cu apă distilată, alcool etilic și se usucă la etuvă la 80°C, apoi se cântărește la balanța analitică. Se introduc electrozii în baia electrolitică notându-se intensitatea curentului și timpul cât durează electroliza. După aceea, se scoate catodul, se spală cu apă și alcool etilic, se usucă și se cântărește din nou la balanța analitică.

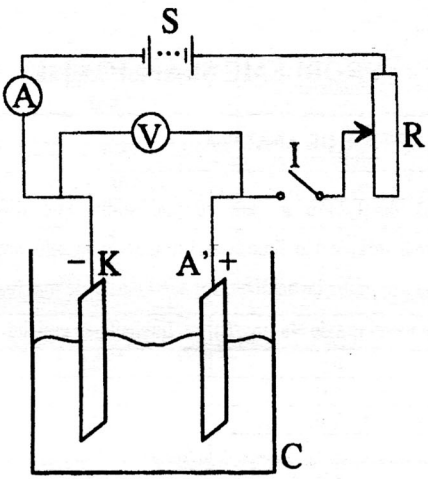


Fig. 9. Montajul folosit la analiza electrogravimetrică a cuprului.
S - sursă de curent continuu; R - reostat cu cursor, A - ampermetru; C - cuvă de sticlă; K - catod; I - întrerupător, A' anod.

Diferența dintre cele două cântăriri reprezintă masa de cupru depusă de catod.

Rezultatele se trec într-un tabel de forma:

Nr. crt.	I (A)	$m_{teoretic}$ (g)	t (s)	$m_{practic}$ (g)	η_m

Randamentul se calculează cu formula:

$$\eta_m = \frac{m_{practic}}{m_{teoretic}} \cdot 100$$

PROBLEME ŞI APLICAŢII

METODE OPTICE DE ANALIZĂ

L2 **1.** O probă de 1,2456 g care conţine sodiu este dizolvată, diluată la 100 mL şi analizată utilizând o linie a sodiului (Na) la 590 nm. Să se determine conţinutul de sodiu din proba de analizat, folosind datele de mai jos:

Concentraţia de Na (mg/L)	Intensitatea emisiei
0,5	24
1,0	49
2,0	103
2,5	120
4,0	190
Probă nec.	121

R. 0,020%

L2 **2.** Un compus organic care conţine Ca este supus unei analize cantitative pentru determinarea acestuia. Compusul, cântărind 0,7350 g, este dizolvat, diluat la 100 ml şi se compară intensitatea sa de emisie cu intensitatea unei serii de standarde. Să se determine procentul de Ca din probă folosind datele de mai jos:

Concentraţia de Ca (mg/mL)	Intensitatea emisiei
0,50	23
0,75	35
1,00	45
1,25	58
1,50	70
Probă nec.	62

R. 0,18%

L4 **3.** Un instrument de emisie în flacără a fost calibrat cu elementul „X" pentru următoarele valori ale concentraţiei (μg/L) şi intensităţile de emisie corespunzătoare, înscrise în tabelul de mai jos. Un analist, utilizând standardul de 20 μg/L a obţinut o citire de 8,00 pentru emisie şi o citire de 18,00 pentru o probă necunoscută a elementului „X". Presupunând un răspuns complet liniar, analistul a calculat C_x = 45

µg/L.

Concentrație element X (µg/L)	Intensitatea emisiei
0	0,00
10	4,00
20	7,99
30	11,98
40	15,00
50	17,98

Ce fenomen prezintă curba de calibrare? Care este eroarea în procente pentru rezultatul prezentat de analist față de C_x grafic?

R. 4,26%.

4. Spectroscopia de emisie cu excitație electrotermică poate pune în evidență prezența până la 0,001% sau mai puțin pentru majoritatea metalelor într-o probă solidă de numai câteva miligrame. La ce masă de metal contaminat corespunde 0,001% într-o probă solidă de 5 mg?

R. 0,05 µg

5. O probă de 2,9674 g, care conține Zn este dizolvată în acid diluat, apoi diluată la 100 mL și analizată prin absorbție atomică (SAA). Să se determine conținutul procentual de Zn și în ppm din proba de analizat folosind datele de mai jos:

Conc. de Zn (µg/mL)	Absorbția optică
1,0	0,11
3,0	0,30
5,0	0,54
6,0	0,67
7,0	0,79
20,0	1,13
Probă nec.	0,37

R. 0,012%; 119,63 ppm

6. Folosind datele de mai jos, să se calculeze concentrația ($\mu g/m^3$) de Pb dintr-o probă de aer. Volumul aerului trecut prin filtru a fost de 1000 m^3. Filtrul a fost dizolvat în HNO_3 10%, soluția rezultată a fost filtrată și diluată la 100 mL într-un balon cotat. S-au preparat de asemenea o serie de standarde, în $HN0_3$10%. Datele

obținute pe aceste probe sunt:

Concentrația de Pb (μg/mL)	Absorbanța
2,0	0,15
4,0	0,31
6,0	0,47
8,0	0,60
10,0	0,77
Probă nec.	0,58

R. 0,750 μg Pb/m^3

7. O probă standard de Pb având concentrația 200 μg/L are absorbanța egală cu 0,177. O probă de 50 mL de apă freatică acidulată și diluată cantitativ la 100 mL are o A = 0,023. Care a fost concentrația Pb în apa freatică?

Indicație: Presupunem că legea lui Beer se respectă pentru valorile:

Concentrația Pb (μg/L)	Absorbanța
20	0,018
40	0,036
60	0,054
80	0,074
100	0,090
120	0,110
140	0,130
160	0,146
180	0,162
200	0,177

R. 51,978 μg/L

8. S-au preparat patru soluții standard diferite pentru determinarea prin absorbție atomică într-un cuptor de grafit a cadmiului în apa interstițială, folosind metoda adaosurilor standard.

C_{adaos} Cd (μg/L)	Absorbanța
0	0,0125
1,5	0,0202
3,0	0,0280
4,5	0,0354

Fiecare din aceste probe conține: 5 mL apă interstițială, 0,5 mL HNO_3 concentrat; o mică cantitate de standard de Cd adăugat (în (μg/L), diluată cantitativ la

un volum constant de 10 mL. Pentru adaosurile de Cd s-au obținut următoarele absorbanțe, conform tabelului de mai sus. Se întreabă dacă legea lui Beer se respectă. Dacă da, care este concentrația Cd în proba necunoscută, prin metoda grafică și prin metoda de calcul?

R. 4,92 μg/L; 4,87 μg/L

9. Presupunem că toți atomii de Pb dintr-o probă alicotă de 10 μL dintr-o soluție standard de Pb, de concentrație egală cu 5 μg/L, au fost vaporizați într-un dispozitiv de absorbție atomică fără flacără (cuptor de grafit). Câți atomi de Pb vor fi în norul format din atomii de Pb gazoși?

R. $14,5 \cdot 10^{10}$ atomi de Pb

10. Prin spectrometria de absorbție atomică fără flacără poate fi determinat Hg în cantități reprezentând nanograme de Hg. Câți atomi sunt într-un nanogram de Hg?

R. $2,9 \cdot 10^{12}$ atomi

11. Mercurul poate fi determinat prin spectrometria de absorbție atomică la λ, = 253,7 nm. La ce valoare a lui ΔE corespunde o radiație de λ = 253,7 nm?

R. $7,84 \cdot 10^{-19}$J; 4,89 eV

12. Sodiul emite linii spectrale la λ_1 = 590 nm și λ_2 = 3300 Å. Să se calculeze energia fiecărei tranziții spectrale, exprimată în eV/moleculă

R. 2 eV; 3,75 eV

13. Potasiul emite linia spectrală la λ=770 nm. Să se calculeze energia tranziției respective, exprimată în eV/moleculă și J/moleculă.

R. $2,583 \cdot 10^{-19}$ J/moleculă; 1,61 eV/moleculă

14. Să se transforme valoarea de 2000 Å în cm, cm^{-1}, ergi, cal și Hz. Să se transforme următoarele date în unități de lungime de undă (λ), în nm și în unități de frecvență, în Hz: 6000 Å; 6,32 μm; 70,1 kcal/mol; 1cm; 3,2 eV/moleculă; 73 erg/moleculă; 90 cal/mol; 30000 Hz; 7200 Å; 0,3 keV/moleculă; 60000 cm^{-1}.

15. Să se transforme următoarele date în unități de energie, în calorii: 7,9 eV/moleculă; 80000 Hz; 105 ergi/mol; 0,70 kcal/mol; 1,5 cm; 5200 Å; 9 keV/moleculă; 300 cm^{-1}.

16. Să se transforme următoarele valori de absorbanță, în T%: 0,21; 0,65; 0,78; 0,04; 1,21; 1,75; 0,001; 1,9.

17. Să se transforme următoarele valori de T%, în absorbanță: 32%; 5,4%; 72%; 52%; 0,01%.

18. Să se calculeze absorbanța următoarelor soluții:

a) Soluție. $1,03 \cdot 10^{-3}$ M; $\varepsilon = 720$; lungimea drumului parcurs de radiație, $l = 1$ cm;

b) Soluție 16 M; $\varepsilon = 2$; $l = 0,1$ cm;

c) Soluție $3,2 \cdot 10^{-5}$ M; $\varepsilon = 30000$; $l = 1$ cm.

R. 0,74; 3,2; 0,96

19. Să se calculeze absorbtivitatea molară a următoarelor soluții:

a) $A = 0,71$; $c = 1,1 \cdot 10^{-4}$ M; $l = 1$ cm;

b) $A = 0,53$; $c = 4,5 \cdot 10^{-1}$ M; $l = 10$ cm;

c) $A = 1,2$; $c = 4,7$ g/L; $l = 1$ cm; M a solvatului = 120;

d) $A = 0,45$; $c = 3,1$ mg/mL; $l = 2$ cm; M a solvatului = 73, și să se exprime în $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$; $cm^2 \cdot mol^{-1}$; $m^2 \cdot mol^{-1}$.

R. $6,45 \cdot 10^3$ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$; 0,118; 30,77; 5,306

20. O soluție conținând 0,701 mg de solvat/100 mL de solvent dă o transmitanță procentuală de 40%, cuva utilizată având 1 cm:

a) Care este absorbanta soluției?

b) Care ar fi A și T% dacă s-ar utiliza o cuvă de 2 cm? Care ar fi A și T% dacă soluția ar conține 0,420 mg de solvat/100 mL de solvent?

R. 0,398; 0,796; 15,99%; 0,238; 57,67%

21. O soluție apoasă a unui compus colorat are o absorbtivitate molară (ε) de 3200 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ la λ - 525 nm. Să se calculeze A și T% a unei soluții de concentrație $3,4 \cdot 10^{-4}$ moli/L, dacă grosimea stratului (l) prin care trece radiația este de 1 cm.

R. 1,09: 8,1%

22. Antimicina, un, fungicid experimental, are o absorbție maximă la 320 nm.

Dacă o soluție de concentrație $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ M a acestui compus produce o absorbanță de 0,52, să se calculeze absorbtivitatea molară a compusului, *l* fiind egal cu 1 cm.

R. $4{,}8 \cdot 10^{3}\ L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

23. O probă de oțel cântărind 1 g este dizolvată în HNO_3. Manganul din probă este oxidat la $KMnO_4$ cu KIO_3 și apoi diluat la 100 mL. Soluția este introdusă într-o cuvă având grosimea stratului străbătut de radiație de 1 cm și la lungimea de undă optimă se înregistrează o absorbantă de 0,700. În aceleași condiții, o soluție de $KMnO_4$ standard de concentrație $1{,}52 \cdot 10^{-4}$ M are o absorbanță de 0,350. Care este conținutul de Mn din oțel, în procente?

R. 0,17%

24. Din soluția preparată ca mai sus (v. problema 23) se iau două probe de câte 5 mL fiecare. Într-una din ele se adaugă 5 mL de soluție de $KMnO_4$ standard de concentrație $1 \cdot 10^{-4}$ M.

	Soluție necunoscută	Soluție necunoscută + soluție standard
Soluție de bază	probă de 5 mL	Probă de 5mL
Soluție adăugată	-	5 mL soluție,standard $1 \cdot 10^{-4}$ M
Volum total	5 mL	10 mL

Care este concentrația soluției necunoscute, dacă prima soluție are o absorbanță de 0,700, iar cea de-a doua de 0,465?

R. $3.04 \cdot 10^{-4}$ M

25. Alcuroniul, un produs folosit pentru relaxarea mușchilor, are o absorbție maximă la 292 nm. S-au preparat o serie de soluții etalon și s-au determinat următoarele absorbanțe:

Concentrația (M)	Absorbanța
$5 \cdot 10^{-6}$	0,22
$1 \cdot 10^{-5}$	0,43
$2 \cdot 10^{-5}$	0,85
C_x	0,73

Să se calculeze concentrația soluției necunoscute, știind că pentru toate determinările s-a folosit aceeași cuvă (l=1 cm).

R. $1{,}717 \cdot 10^{-5}$ M

26. Din spectrul de absorbție pentru un amestec de tetraciclină și epitetraciclină s-au determinat pentru lungimile de undă $\lambda_1 = 254$ nm și $\lambda_2 = 267$ nm, următoarele date:

$A^{\lambda_1} = 0{,}750$ $\quad \varepsilon_1^{\lambda_1} = 16000$ $\quad \varepsilon_1^{\lambda_2} = 19000$

$A^{\lambda_2} = 0{,}790$ $\quad \varepsilon_2^{\lambda_1} = 16000$ $\quad \varepsilon_2^{\lambda_2} = 15000$

Care este concentrația celor două specii în soluție?

R. $2{,}17 \cdot 10^{-5}$ M; $2{,}52 \cdot 10^{-5}$ M

27. O soluție de concentrație $1{,}2 \cdot 10^{-5}$ M a unui compus are o absorbanță de 0,21 la lungimea de undă pentru care absorbția sa este maximă. Să se calculeze absorbtivitatea molară, dacă grosimea stratului parcurs de radiație este de 1 cm.

R. $1{,}75 \cdot 10^{4}$ L $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ cm^{-1}

28. O soluție de concentrație $2 \cdot 10^{-5}$ M a unui compus are o absorbanță de 0,52 la lungimea de undă pentru care absorbția sa este maximă. Să se calculeze absorbtivitatea molară a compusului dacă grosimea stratului parcurs de radiație este de 1 cm.

R. $2{,}6 \cdot 10^{4}$ L $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ cm^{-1}

29. Un compus are o absorbțivitate molară de $1{,}32 \cdot 10^{4}$ L $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ cm^{-1} la lungimea de undă pentru care absorbția sa este maximă. Când se utilizează o cuvă pentru care grosimea stratului parcurs de radiație este de 1 cm, absorbanța soluției compusului respectiv în apă este de 0,41. Să se calculeze concentrația soluției.

R. $3{,}11 \cdot 10^{-5}$ M

30. Folosindu-se o cuvă pentru care grosimea stratului străbătut de radiație este de 1 cm, pentru o soluție de concentrație 3 ppm s-a obținut o transmitanță de 65%.

a) Să se calculeze absorbanța soluției.

b) Să se calculeze T% și A pentru o soluție care conține 5,2 ppm de solvat.

c) Care este absorbtivitatea molară a solvatului, dacă M = 155.

R. a) 0,187; b) 0,324; 47%; c) $9{,}66 \cdot 10^{3}$ L $\cdot$ mol$^{-1} \cdot$ cm^{-1}

31. Transmitanța unei soluții de $KMnO_4$ de concnetrație 5 ppm, la 520 nm este, de 27% (s-a folosit o cuvă pentru care grosimea stratului străbătut de

radiație este de 1 cm).

a) Să se calculeze absorbanța soluției.

b) Să se calculeze A și T% pentru o soluție care conține 3,20 ppm de $KMnO_4$.

c) Să se calculeze câte mg de mangan se află într-o probă de oțel de 0,1 g, dacă proba se dizolvă, se oxidează la MnO_4^- și se diluează la 100 mL, obținându-se o soluție având o absorbanță de 0,52.

d) Care este absorbtivitatea molară a $KMnO_4$?

e) Să se calculeze T% și A unei soluții de 0,1 ppm, utilizând o cuvă pentru care grosimea stratului străbătut de radiație este de 10 cm.

R. a) 0,57; b) 0,3648; 43,17%; c) 0,16 mg;

d) $1{,}8055 \cdot 10^4$ L · $mol^{-1} \cdot cm^{-1}$; e) 0,114; 76,91%

32. O soluție de $1 \cdot 10^{-3}$ M a unui medicament prezintă o absorbanță de 0,400 la λ_1= 270 nm și de 0,010 la λ_2= 345 nm. O soluție de $1 \cdot 10^{-4}$ M a unui metabolit al medicamentului are o absorbanță de 0,000 la λ_1 și de 0,460 la λ_2. Dintr-o probă de urină s-a extras medicamentul și metabolitul său și s-au diluat apoi la 100 mL. Absorbanța acestei soluții este de 0,325 la λ_1 și de 0,720 la λ_2. Să se calculeze cantitatea de medicament și de metabolit în proba de 100 mL, în mmoli.

R. 0,0813 mmoli; 0,0155 mmoli

33. O soluție de clorhidrat de procaină de 10 mg/L are o absorbanță de 0,65 la λ= 290 nm. Ce concentrație are soluția care are o absorbanță de 0,93? Să se calculeze absorbtivitatea molară a clorhidratului de procaină la 290 nm, știind că are M = 272,8.

R. 14,3 mg/L; $773 \cdot 10^4$ L · $mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

34. Se pregătesc 10 tablete de clorhidrat de tetraciclină (M = 480,9) amestecându-se în mod omogen. Din acest amestec se cântărește o probă de exact 0,4500 g și se dizolvă într-un litru de HCl 0,1 M. Se iau exact 10 mL de soluție și se diluează la 100 mL într-un balon cotat. Utilizându-se o cuvă cu l=1 cm, se găsește că absorbanța soluției este de 0,94. Să se calculeze procentul de clorhidrat de tetraciclină din tabletă, folosind datele de mai jos:

Nr. standard	Concnetrația (M)	A	l (cm)	C_x
1	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,46	1,0	
2	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,76	1,0	
3	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,90	1,0	
4	$6,4 \cdot 10^{-5}$	1,15	1,0	

R. 55,46%

35. O probă de 0,5082 g aliaj ce conține mangan a fost dizolvată și s-a oxidat manganul la permanganat. Soluția s-a adus la un balon cotat de 50 cm^3. Absorbanța soluției este de două ori mai mare decât a unei soluții de permanganat de potasiu 10^{-3} M. Să se calculeze procentul de mangan din aliaj. Se dau: $A_{Mn} = 55$; $M_{KMnO_4} = 158$.

R. 1,08%.

36. O soluție conține 4000 μg fier (III)/dm^3 soluție. După ce fierul a fost trecut în complex cu acidul sulfosalicilic, s-a găsit absorbanța soluției, măsurată cu o cuvă de 0,5 cm, egală cu 0,61. Să se calculeze coeficientul molar de absorbție al complexului. Se dă: $A_{Fe} = 55,85$.

R. 17034 $mol^{-1} \cdot cm^2$.

37. Pentru determinarea nichelului s-a utilizat metoda spectrofotometrică. Ionul de nichel a fost complexat cu dimetilglioximă, iar compusul format a fost extras în cloroform. S-a măsurat absorbanța la lungimea de undă de 445 nm. S-a trasat o curbă de etalonare luând următoarele volume dintr-o soluție de nichel 10^{-3} M: 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 cm^3 care au fost aduse la un volum de 25 cm^3, iar absorbanțele corespunzătoare au fost: 0,13; 0,25; 0,39; 0,50. Cuva a avut grosimea de 1 cm. Câte grame de Ni sunt în 250 cm^3 soluție de nichel, dacă s-a luat 1 cm^3, s-a prelucrat ca mai sus, s-a adus la un volum de 25 cm^3 și s-a obținut absorbanța 0,41? Se dă: $A_{Ni} = 58,71$.

R. 0,482 mg/250 cm^3.

38. Absorbtivitatea molară a unui compus X, cu masa molară 100 este 5000. Câte grame de substanță ce conține 2,00% compus X trebuie să se ia la analiză, încât determinarea spectrofotometrică să se facă cu maximum de precizie? Volumul final al soluției este de 100 mL, iar cuva are grosimea de 1 cm.

R. 0,0100 g

39. Se dau două substanțe colorate (X și Y) cărora li se determină absorbanța la două lungimi de undă (λ_1 și λ_2), obținându-se următoarele rezultate:

Substanță	Concentrație M	Absorbanță	
		$\lambda_1 = 390$ nm	$\lambda_2 = 670$ nm
X	$2 \cdot 10^{-4}$	0,850	0,200
Y	10^{-3}	0,120	0,720
X + Y	necunoscută	0,460	0,900

Cuva a avut grosimea de 2 cm. Să se calculeze concentrațiile substanțelor X și Y din amestec.

R. $C_x = 7{,}50 \cdot 10^{-5}$ M

$C_y = 1{,}14 \cdot 10^{-3}$ M

40. Un ion incolor M^{3+} formează cu un ligand incolor L^- un complex colorat ML_6^{3-}. Se adaugă la o soluție ce conține ionul M^{3+} de concentrație 10^{-3} M un exces de ligand încât ionii metalici sunt complexați practic total. Absorbanța soluției, măsurată cu o cuvă de 1 cm grosime este 0,840. La o altă probă de soluție ce conține ionul M^{3+} de aceeași concentrație, s-a adăugat soluția de ligand încât concentrația acestuia este $5 \cdot 10^{-3}$ M (nu au fost complexați total ionii M^{3+}), iar absorbanța măsurată cu aceeași cuvă, este 0,588. Să se calculeze constanta de stabilitate a complexului.

R. $8{,}9 \cdot 10^{18}$

41. Se titrează spectrofotometric ionul de cupru cu o soluție de complexon III 10^{-2} M, în prezența indicatorului violet de pirocatehină. Se lucrează la lungimea de undă de 440 nm, corespunzătoare absorbției optice a indicatorului. Se dă: A_{Cu} = 63,54.

a) Ce formă are curba de titrare?

b) Ce concentrație a avut soluția de cupru, dacă s-au titrat 100 cm^3 cu 25 cm^3 din soluția de complexon?

c) Ce cantitate de cupru a conținut soluția?

R. 0,0159 g.

42. Care este grosimea stratului absorbant al unei soluții cu absorbtivitatea molară de 5000 și concentrația 10^{-3} M, dacă intensitatea radiației transmise este 1/10 din intensitatea radiației incidente.

R. 0,2 cm.

43. Soluția A de concentrație C prezintă absorbanța 0,25 față de o probă martor. Să se calculeze absorbanțele soluțiilor B și D de concentrații 2C și respectiv 3C.

R. 0,50; 0,73.

44. O soluție conține 3,0 mg/L ioni de fier (II). Fierul a fost complexat cu 1,10-fenantrolină. Absorbanța soluției, măsurată cu o cuvă de 1 cm grosime, a fost 0,62. Să se calculeze absorbtivitatea molară a complexului.

Se dă: $A_{Fe} = 55,85$.

R. 11456 $mol^{-1}cm^2$.

45. Un compus cu masa moleculară 200 are coeficientul molar de absorbție $3 \cdot 10^5$. Câte grame din acest compus trebuie să se dizolve într-un litru de soluție, încât după diluare de 250 ori, soluția care rezultă să aibă absorbanța 0,60, măsurată cu o cuvă de 1 cm grosime.

R. 0,1000 g.

46. Complexul format de ionul Pb^{2+} cu o soluție de complexon III prezintă absorbanța maximă la lungimea de undă de 240 nm, iar absorbtivitatea molară este 6600. Se titrează 70 cm^3 din soluție de plumb $5 \cdot 10^{-5}$ M cu o soluție de complexon III 10^{-3} M. Să se calculeze absorbanța pentru următoarele volume de titrant adăugat: 0,00; 1,00; 2,00; 3,00; 3,50; 4,00; 5,00. Grosimea stratului de absorbție este de 2 cm.

R. 0,000; 0,186; 0,367; 0,542; 0,629; 0,629; 0,629.

47. Care este concentrația unei soluții, dacă intensitatea radiației transmise este 1/5 din intensitatea radiației incidente? Coeficientul molar de absorbție optică al substanței este 10000, iar grosimea stratului absorbant 0,5 cm.

R. $1,4 \cdot 10^{-4}$ M

48. Pentru determinarea sulfaților în soluții s-a preparat un etalon care conține 0,02 mg/cm^3. După o prelucrare corespunzătoare, etalonul s-a comparat cu soluția

cercetată în nefelometru, obținându-se următoarele date:

- la X_{et} = 5,0 cm X = 4,55; 4,53; 4,56 cm;
- la X_{et} = 7,5 cm X = 6,80; 6,85; 6,83 cm.

Să se determine concentrația soluției cercetate și eroarea medie pătratică a determinării.

R. 0,022 mg/cm^3 ± 5,77 · 10^{-5}

49. O probă de sare de 0,5 g a fost dizolvată în 250 cm^3 apă; 5 cm^3 soluție, după prelucrarea corespunzătoare pentru obținerea unui precipitat de AgCl, au fost diluați până la 50 cm^3. Soluția obținută a fost comparată în nefelometru cu o soluție etalon, care conține 7,5 cm^3 etalon în 50 cm^3 soluție. Au fost obținute următoarele date:

- la X_{et} = 3 cm X = 2,18; 2,18; 2,22; 2,15 cm;
- la X_{et} = 5,0 cm X = 3,71; 3,63; 3,61; 3,63 cm;
- la X_{et} = 7,5 cm X = 5,44; 5,45; 5,42; 5,40 cm;
- la X_{et} = 10 cm X = 7,25; 7,28; 7,26; 7,26 cm.

Să se determine procentul de clor și eroarea medie pătratică a determinării, dacă etalooul conține 025 g KCl într-un litru de apă.

R. 12,3 %

50. Pentru o soluție de 40% acid malic rotația specifică la diferite temperaturi are următoarele valori:

t °C	10	20	30
[α]	+1.31°	+0.54°	-0.12°

Să se construiască graficul dependenței valorii lui [α] în funcție de t °C și să se afle valoarea lui [α] la 25 °C și la 15 °C.

R. 0,225°; 0,925°

51. Pentru fructoză, dependența valorii lui [α] de t° și c, se exprimă prin ecuația:

$[\alpha] = -100,3° - 0,108c + 0,56t$

Să se afle unghiul de rotație al planului de polarizare pentru o soluție de

fructoză, dacă c= 25 g/100 cm^3 la t = 25 °C şi c = 12 g/100 cm^3 la t = 10 °C (lungimea tubului polarimetric este 20 cm).

R. –44,5°; –23,039°

52. Pentru galactoză; relaţia dintre [α], t şi c se exprimă prin ecuaţia:

$[\alpha]_t = 83,88° + 0,0785c - 0,209t$

în care c este procentul de galactoză. Să se găsească rotaţia planului de polarizare pentru soluţii de 5, 10, 15, 20 şi 25% la t == 20° C pentru un tub cu lungimea de 25 cm şi să se construiască curba variaţiei unghiului de rotaţie α în funcţie de c.

R. 10,01°; 20,12°; 30,33°; 40,63°; 51,04°.

53. Să se găsească rotaţia molară a xilozei ($C_6H_{10}O_5$) dacă soluţia care conţine 5 g xiloză la litru, analizată într-un tub lung de 25 cm, roteşte planul de polarizare cu 1,15°.

R. 149,04

54. La construirea curbei de etalonare pentru zaharoză au fost obţinute următoarele date:

c%	5	10	15	20	25	30	40	45	50
α	3,32	6,65	9,98	12,89	16,61	19,89	26,48	29,60	32,80
	3,35	6,65	9,96	12,89	16,63	19,87	26,50	29,60	32,80
	3,30	6,63	9,98	12,93	16,59	19,86	26,51	29,60	32,80

Să se determine valoarea medie a lui α, eroarea medie pătratică a fiecărei determinări şi a întregii serii; să se traseze curba de etalonare a variaţiei lui α în funcţie de c%.

55. La construirea curbei de etalonare pentru acid tartric, la un polarimetru cu pană, au fost obţinute următoarele date:

c%	10	20	30	40	50
Diviziuni (Δ)	6,68	11,96	15,83	18,02	18,40
	6,25	11,97	15,82	18,00	18,41
	6,24	11,94	15,78	18,12	18.54

Să se determine valoarea medie a lui Δ pentru fiecare concentrație, eroarea medie pătratică a fiecărei determinări și a întregii serii și să se construiască curba de etalonare a variației lui Δ, în funcție de c.

56. Să se calculeze rotația specifică a rafinozei ($C_{18}H_{32}O_{16}\cdot 5H_2O$) dacă o soluție conținând 5 g rafinoză într-un litru de apă, analizată într-un tub cu lungimea de 25 cm, rotește planul de polarizare cu 1,3° spre dreapta.

R. 104°

57. La construirea curbei de calibrare pentru acidul tartric, folosind un polarimetru cu compensator, s-au obținut următoarele date:

% acid tartric	10	20	30	40
Citire pe scală	9,9	19,1	27,3	34,9

Să se construiască curba de calibrare și să se afle conținutul de acid tartric în procente, dacă citirile pe scală sunt: 10,5; 24,2; 30,6.

R. $c_1 = 10,75\%$

58. Să se calculeze refracția molară a CCl_4 dacă $n_D = 1,463$ și d=1,604. Să se compare cu mărimea calculată după tabelul refracțiilor atomice.

R. 26,44; 26,30

59. Folosind regula aditivității și tabelul refracțiilor atomice, să se calculeze refracția molară a unui amestec format din 45% alcool etilic și 55% alcool metilic.

R. 10,89

60. Folosind regula aditivității și tabelul refracțiilor atomice, să se calculeze refracția molară a amestecului: 20% benzen, 45% toluen și 35% xilen.

R. 26,43

61. La determinarea conținutului impurității de acetonă în apă, s-au obținut următoarele valori ale indicelui de refracție pentru soluțiile standard:

% acetonă	100	90	80	70	60	50	40	30
n	1,3640	1,3675	1,3690	1,3685	1,3665	1,3610	1,3550	1,3485
% acetonă	20	10	0					
n	1,3410	1,3340	1,3332					

Să se construiască curba de calibrare și să se determine conținutul

procentual de acetonă pentru $n_1 = 1,3500$ şi $n_2 = 1,3450$.

R. $c_1 = 32\%$

62. La analiza soluţiilor de substanţă organică de diferite concentraţii au fost obţinute următoarele valori ale indicilor de refracţie ai soluţiilor etalon, în diviziuni ale scalei refractometrului:

Concentraţie, %	0	5	10	15	20	25	30
Diviziuni scală	9	22	34	44	51	58	64

Să se construiască curba de etalonare şi să se determine oncentraţiile soluţiilor, dacă pe scala refractometrului s-au obţinut următoarele date: 15, 38, 49, 54 de diviziuni.

R. $c_1 = 2,25\%$

63. La determinarea conţinutului de grăsime în pudra de cacao, pentru prelucrarea unei probe de 1,500g s-au folosit 2,5 mL monobromnaftalină al cărei indice de refracţie este $n_{solvent} = 1,6570$.

Indicele de refracţie al monobromnaftalieni s-a micşorat după extragerea grăsimii până la $n = 1,6385$. Să se determine conţinutul de grăsime (x) din cacao, dacă pentru grăsimea pură de cacao, indicele de refracţie $n_{grăsime} = 1,4630$, iar densitatea $d = 0,926$.

R. 16,27%

METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

1. O celulă de conductibilitate are următoarele caracteristici: suprafaţa electrozilor $a = 2\ cm^2$, iar distanţa dintre electrozi $1 = 2,5$ cm. Concentraţia soluţiei din celulă fiind 1N, iar rezistenţa ei $R = 50\ \Omega$, să se calculeze conductivitatea λ, conductanţa echivalentă Λ şi gradul de ionizare al electrolitului. ($\Lambda_\infty = 125\ \Omega^{-1}\ cm^2\ moli^{-1}$).

2. Conductibilitatea echivalentă a unei soluţii de CH_3COOH 0,5N este $\Lambda = 70\ \Omega^{-1}\ cm^2$, iar $\Lambda_\infty = 350\ \Omega^{-1}\ cm^2\ moli^{-1}$. Să se calculeze gradul de ionizare (α) şi constanta de disociere K_d.

3. Se compară două soluții de electroliți slabi având ambele concentrația c = 0,01N. Conductibilitatea celor două soluții este $\lambda_1 = 3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ și respectiv $\lambda_2 = 6.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$. Să se arate în care din cele două soluții, procesul de disociere este mai avansat știind că $\Lambda_{\infty_1} = 300\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot moli^{-1}$ și respectiv $\Lambda_{\infty_2} = 320\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot moli^{-1}$

4. Constanta de disociere a unei soluții ce conține un acid slab de concentrație 0,1N este $K_d = 10^{-4}$; cunoscând conductibilitatea echivalentă limită a soluției $\Lambda_\infty = 300\ \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot moli^{-1}$ să se calculeze conductibilitatea echivalentă Δ și gradul de ionizare α.

5. Să se determine potențialul standard de electrod al plumbului cufundat într-o soluție de $Pb(NO_3)_2$ de activitate 0,01, dacă la temperatura de 20°C, f.e.m. a pilei electrice (-) $Pb/Pb(NO_3)_2$ // $H^+(a=1)$ $H_2(p=1$ at.) / Pt(+) este de 0,469 V.

6. Cunoscând f.e.m. a unei pile Daniel E = 1,054 V și concentrația soluției $CuSO_4$ 0,1 N, să se calculeze concentrația soluției de $ZnSO_4$ când $\varepsilon^\circ_{Zn/Zn^{2+}} = -0,76$ V; $\varepsilon^\circ_{Cu/Cu^{2+}} = 0,34$ V.

7. Să se calculeze volumul de H_2SO_4 concentrat 98% ($\rho = 1,84\ g/cm^3$) necesar pentru a prepara 250 cm^3 soluție 0,1N.

8. O probă care conține ionii Fe^{2+} a fost titrată cu un volum de 5 cm^3 soluție 0,1 N de $KMnO_4$ ($M_{KMnO_4} = 158 g/mol$). Să se calculeze cantitatea de fier din proba titrată.

9. Se supun electrolizei 100 cm^3 soluție 2 N $CuSO_4$ ($A_{Cu}=64$; $A_s=32$; $A_O=16$). Știind că electrozii instalației sunt confecționați din cupru se cere:

a). procesele primare care au loc la cei doi electrozi;

b). să se calculeze cît timp (în ore) trebuie să funcționeze instalația de electroliză la un curent de 1 A pentru a transforma la catod întreaga cantitate de ioni de Cu conținută în soluția de electrolit.

10. Se consideră pila electrică formată din următorii 2 electrozi:

$Ni \xrightarrow{-2e^-} Ni^{2+}$ $(NiSO_4)$

$Cu^{2+} \xrightarrow{+2e^-} Cu$

a). Să se scrie lanțul electrochimic al pilei electrice

b). Să se calculeze E^o ($\varepsilon^o_{Ni/Ni^{2+}} = -0,25$ V; $\varepsilon^o_{Cu/Cu^{2+}} = +0,34$ V)

11. Se consideră pila electrică formată din 2 electrozi:

$Cr \xrightarrow{-3e^-} Cr^{3+}$ $(CrCl_3)$

$Ag^+ \xrightarrow{+e^-} Ag^o$

a). Să se scrie schema generală a pilei electrice;

b). Să se calculeze f.e.m. a pilei știind că soluțiile de electroliți au concentrația 1 N iar ($\varepsilon^o_{Cr/Cr^{3+}} = -0,71$ V; $\varepsilon^o_{Ag/Ag^+} = +0,80$ V)

12. Se supun electrolizei 100 cm^3 soluție 0,2 N $AgNO_3$ (A_{Ag}= 107g, A_N = 14, A_O = 16). Știind că electrozii instalației sunt confecționați din Ag se cere:

a) procesele primare care au loc la cei doi electrozi;

b). să se calculeze cît timp (în ore) trebuie să funcționeze instalația de electroliză la un curent de 1 A pentru a transforma la catod întreaga cantitate de ioni de Ag conținută în soluția de electrolit.

13. Se dă o pilă formată din 2 electrozi redox cu simbolul: (-) Pt/Ce^{2+} 1N; Ce^{4+} 0,1 N // Sn^{2+} 0,1 N; Sn^{4+} 1 N/Pt (+) în care:

$\varepsilon^o_{Ce^{2+}/Ce^{4+}} = -1,61$ V; $\varepsilon^o_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} = -0,15$ V). Se cere:

a). E^o = ?;

b). E = ?;

c). Reacția globală din pilă.

14. Se dă o pilă formată din 2 electrozi redox cu simbolul:

$Pt/Cr^{2+}0,1N;Cr^{3+}1N//Fe^{2+}1N;Fe^{3+}0,1N/Pt$, în care:

$\varepsilon^o_{Cr^{2+}/Cr^{3+}} = +0,41$ V; $\varepsilon^o_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = -0,77$ V Se cere:

a). E^o;

b). E;

c). Reacția globală din pilă.

15. Se dă o pilă formată din 2 electrozi redox cu simbolul: $Pt/Ce^{2+}1N;Ce^{4+}0,1N//Fe^{2+}1N;Fe^{3+}0,1N/Pt, \varepsilon^{o}_{Ce^{2+}/Ce^{4+}} = -1,61$ V; $\varepsilon^{o}_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} = -0,77$ V. Se cere:

a). Polul pozitiv al pilei. Justificare;

b). Dacă modul de scriere al pilei corespunde cu cel convențional. Motivație;

16. Cât timp trebuie să treacă un curent de 10 A prin soluția unui acid, pentru a se obține 5,6 L hidrogen la 0° C și 760 mm col Hg.

17. La trecerea curentului cu intensitatea de 1,5 A timp de 30 minute prin soluția unui metal trivalent s-au depus la catod 1,07 g metal. Să se determine masa atomică a metalului.

18. S-au amestecat 60 g apă cu 20 mL soluție de acid fosforic 40% (ρ = 1,254 g/mL). Care este concentrația procentuală a soluției obținute?

19. Gradul de disociere al NaOH este de 90% într-o soluție 0,1 N. Să se calculeze constanta de disociere a NaOH.

20. Se supun electrolizei 3000 cm^3 soluție 0,1 M $CuSO_4$ sub un curent de 4 A; timp de 3,35 ore, folosind anod insolubil. Se cere:

a). ecuațiile reacțiilor ce au loc la electrozi;

b). cu ce randament de curent s-a lucrat dacă la catod s-au depus 13 g metal?

21. Se dă o pilă formată din 2 electrozi redox cu simbolul:

$$\underbrace{Pt / [Fe(CN)_6]^{3-} ; [Fe(CN)_6]^{4-}}_{E_1} \quad // \quad \underbrace{Pb^{4+} ; Pb^{2+} / Pt}_{E_2},$$

în care: $\varepsilon^0_1 = 0,36$ V ; $\varepsilon^0_2 = 1,75$ V. Se cere:

a). Reacția globală din pilă; b).E°; c). E=?; d). Dacă modul de scriere al pilei corespunde cu cel convențional.

22. Să se calculeze f.e.m. a unei pile de concentrație cu electrozi de Ag și soluție $AgNO_3$ de 0,9 și 0,03 echivalenți gram/litru.

23. F.e.m. a unei pile compuse dintr-un electrod de calomel saturat și un

electrod de Zn, determinată experimental, E = 1,095 V. Să se determine potențialul electrodului de Zn în raport cu E.N.H.

24. Să se determine cantitatea de nichel care se depune din soluție, prin electroliză, cu un curent de 3,5 A în timp de 15 minute.

25. Câte minute sunt necesare pentru descompunerea a 2,456 g clorură de zinc cu un curent de 5,3 A?

26. La electroliza unei soluții de clorură de zinc cu un curent de 2,8 A, în timp de 5 minute și 32 secunde s-au depus 0,314 g zinc. Să se găsească echivalentul electrochimic al zincului.

27. Câți cm^3 de hidrogen se degajă timp de 5 minute la electroliza acidului sulfuric cu un curent de o intensitate de 2,3 A?

28. Cât sulfat de cadmiu se descompune timp de 12 minute, cu un curent de 1,25 A?

29. Să se determine potențialul electrodului de zinc cufundat într-o soluție de ioni de zinc cu o concentrație de 0,001 ech. g/L.

30. La electroliza sulfatului de nichel, concentrația inițială a soluției este C' =0,1 ech. g/L; la sfârșitul electrolizei, concentrația scade până la C"=10^{-5} ech. g/L. Să se determine variația potențialului catodului în timpul electrolizei.

31. Ce procese se produc la anod și la catod la electroliza Na_2SO_4, KNO_3 și $CuSO_4$?

32. Să se găsească valoarea echivalentului electrochimic al cobaltului bivalent, în mg/A·s și în g/A·h, știind că masa atomică a cobaltului este 58,97.

33. O soluție de Zn este electrolizată timp de 30 secunde utilizând un curent cu o intensitate de 1,0 mA. Să se calculeze masa zincului depus pe electrod pentru următoarea reacție electrochimică:

$$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn^0$$

34. Câți coulombi sunt necesari pentru a reduce 56,783 g de argint (I) la metal?

35. Să se găsească forțele electromotoare ale următoarelor elemente galvanice și să se indice polaritățile electrozilor (+, −):

1) $Zn \mid ZnSO_4$ (0,1 N) $\parallel H_2SO_4$ (1 N) $\mid H_2$ (Pt)

2) $Sn \mid SnCl_2$ (1 N) || $CuCl_2$ (0,1 N)| Cu

3) $Cd \mid CdSO_4$ (1 N) || $CdSO_4$(0,1 N)|Cd

36. Să se scrie reacțiile corespunzătoare și să se calculeze potențialul pentru următoarele semicelule aflate în condiții standard:

a) $Zn \mid Zn^{2+} \parallel Ni^{2+} \mid Ni$;

b) $Pt \mid Br^-, Br_2 \parallel Fe^{3+}, Fe^{2+} \mid Pt$

37. Să se calculeze potențialele de reducere produse pe o sârmă de Pt, pentru fiecare din următoarele semicelule. Se presupune că volumele sunt aditive.

a) Se amestecă 25 mL Fe^{2+} 0,01 M și 40 mL Fe^{3+} 0,10 M;

b) Printr-o soluție cu pH = 5,45 se trece H_2 la 1,8 atm;

c) Se amestecă 30,0 mL de Ce^{4+} 0,01 M în H_2SO_4 1 M și 65,0 mL de Ce^{3+} 0,001 M în H_2SO_4 1 M.

38. Să se calculeze potențialul de reducere al semicelulei produs pe o sârmă de Ag cufundată în NaI 0,03 M care este saturată cu AgI.

39. Să se calculeze potențialul la o sârmă de platină într-o semicelulă ce conține Fe^{3+} $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ M și Fe^{2+} $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M în HCl 1 M.

40. Să se calculeze potențialul la o sârmă de platină dintr-o semicelulă ce conține Ce^{4+} $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ M și Ce^{3+} $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ M în HCl 1 M.

41. Să se calculeze potențialul celulei realizate prin combinarea semicelulelor din problemele „39" și „40" în următorul mod:

$Pt \mid Fe^{2+}$ (0,01 M), Fe^{3+} (0,0001 M), HCl 1M || Ce^{4+} (0,01 M), Ce^{3+} (0,001M),HCl 1M | Pt

42. Să se scrie reacția chimică și să se calculeze potențialul pentru următoarea celulă:

$Pt \mid Fe^{3+}$ (0,01 M), Fe^{2+} (0,001 M), HCl (1 M) || $Cr_2O_7^{2-}$ (0,02M), Cr^{3+} (0,005M), HCl (0,1M) | Pt

43. Să se scrie reacția chimică și să se calculeze potențialul pentru următoarea celulă:

$Ag \mid AgCl$ (s), KCl (0,04 M) || H^+ (0,007 M), H_2 (0,4 atm) | Pt

44. Să se calculeze constanta de echilibru pentru reacția dintre Fe^{2+} și Ce^{4+}.

Reacțiile care au loc în cele două semicelule, potențialele de reducere standard și reacția finală sunt următoarele:

$Ce^{4+} + 1e- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ $\qquad \varepsilon^{o}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1{,}70$ V

$Fe^{3+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ $\qquad \varepsilon^{o}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771$ V

$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$

45. Să se calculeze produsul de solubilitate al AgCl, având următoarele date:

$Ag^{+} + 1e^{-} \longrightarrow Ag(s)$ $\qquad \varepsilon^{o}_{Ag^{+}/Ag} = +\ 0{,}799$ V

$AgCl(s) + 1e^{-} \longrightarrow Ag(s) + Cl^{-}$ $\qquad \varepsilon^{o}_{AgCl/Ag} = +\ 0{,}222$ V

46. O soluție de NaI $2 \cdot 10^{-2}$ M saturată cu AgI face parte din următoarea celulă, după ce se atinge echilibrul:

Ag | AgI (s), NaI (0,2 M) || H^{+} (1 M), H_2 (1 atm) (Pt

Să se calculeze P_s pentru AgI, dacă potențialul celulei este de 0,0480 V. Reacțiile semicelulei sunt:

$2H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow H_2(g)$

$Ag^{+} + 1e^{-} \longrightarrow Ag$

47. S-a determinat potențialul de reducere standard pentru următoarea semicelulă:

Dehidroascorbat + $2H^{+}$ + $2e^{-} \rightleftharpoons$ Acid ascorbic (Vit C)

Dacă pentru titrarea a 0,2640 g de acid ascorbic pur în soluție cu $Ce(SO_4)_2$ 0,1 M în H_2SO_4 1 M s-au înregistrat următoarele potențiale, să se calculeze E° pentru celula de mai jos:

Acid ascorbic + $2Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{3+}$ + Dehidroascorbat + $2H^{+}$

Titrant (mL)	Potențialul față de ESC (V)
5,00	+0,145
10,00	+0,158
15,00	+0,169
20,00	+0,171
25,00	+0,186

48. Să se calculeze potențialele la punctele de echivalență și să se stabilească dacă prin metoda potențiometrică se poate titra separat amestecul:

$CrO_4^{2-} + MnO_4^-$; cu soluție Fe^{2+}

49. Să se determine conductanța soluției 1 N de KCl din vasul de titrare, dacă suprafața electrozilor este de 1,25 cm^2, distanța dintre ei de 0,84 cm, iar temperatura de 18°C.

50. Să se găsească conductivitatea electrică a H_2SO_4 din vasul de titrare, dacă suprafața electrozilor este de 2,45 cm^2, distanța dintre ei de 2,8 cm, iar rezistența specifică a soluției în aceste condiții este $\rho = 1,47\ \Omega \cdot cm$.

51. Rezistența unei soluții de Na_2SO_4 din vasul de electroliză este egală cu R = 3,24 Ω. Să se afle conductivitatea electrică specifică a soluției, dacă suprafața electrozilor este de 5,25 cm^2, iar distanța dintre ei de 0,85 cm.

52. Să se afle conductivitatea echivalentă si cea molară a unei soluții de KNO_3 când concentrația C este 100 g/L, iar rezistența specifică ρ este 1,19 Ω·cm.

Indicație:

Se definesc conductivitatea electrică echivalentă și conductivitatea electrică molară, rapoartele dintre conductivitatea electrică specifică și numărul de echivalenți-gram (respectiv moli-gram) dintr-un cm^3.

53. Rezistența unei soluții de acid sulfuric dintr-o celulă de electroliză, cu concentrația procentuală 10%, este de 0,324 Ω. Găsiți conductanța specifică, molară și echivalentă dacă aria electrozilor este de 5,25 cm^2, distanța dintre ei de 0,65 cm și densitatea soluției 1,07 g/cm^3.

54. La o titrare conductometrică a Na_2SeO_3 cu azotat de argint s-au obținut următoarele citiri pe puntea Kohlrausch (lungimea totală este egală cu 1000):

V	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	22,4
a	494	500	506	512	518	524	552	554	588	615	640	660	679

Să se construiască graficul de titrare și să se găsească valoarea punctului de echivalență.

55. La titrarea unui amestec de HCl + CH_3COOH cu NaOH 0,1 N s-au obținut următoarele valori ale citirilor pe punte:

V_{NaOH}	0	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
a	540	490	479	470	468	466	464	462	475	490	505

Să se afle concentrațiile HCl și CH_3COOH din soluție dacă volumul ei inițial a fost 10 cm^3.

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

1	2											13	14	15	16	17	18
1 H 1.0079																	2 He 4.0026
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.941	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.8
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc (97.91)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (261.1)	105 Db (262.1)	106 Sg (263.1)	107 Bh (262.1)	108 Hs (265.1)	109 Mt (266.1)	110 Uun (269)	111 Uuu (272)	112 Uub (277)						

Lantanide	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (144.9)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.5	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
Actinide	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244.1)	95 Am (243.1)	96 Cm (247.1)	97 Bk (247.1)	98 Cf (251.1)	99 Es (252.1)	100 Fm (257.1)	101 Md (258.1)	102 No (259.1)	103 Lr (262.1)

BIBLIOGRAFIE

1. C. Luca, Al. Duca, I. Crişan, Chimie analitică şi analiză instrumentală, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.

2. L. Kekedy, Analiză fizico-chimică, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1969.

3. I. Pogany, M. Banciu, Metode fizice în Chimia organică, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1972.

4. Al. T. Balaban, M. Banciu, I. Pogany, Aplicaţii ale metodelor fizice în Chimia organică, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.

5. Al. Butucelea, Tehnici noi în spectroscopie, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984.

6. G. W. Ewing, Instrumental methods of chemical analysis, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.

7. G. Charlot, Dosages colorimetriques, Masson et C^{ie}, Editeurs, Paris, 1952.

8. L. Savici, Aparate de analiză fizico-chimică, Editura Tehnică, Bucureşti, 1979.

9. A. F. Dăneţ, Chimie analitică şi analiză instrumentală, partea a II-a, Centrul de multiplicat cursuri I.P.B., 1988.

10. G. E. Baiulescu, Metode fizice de analiză în Chimia analitică, vol. I, III, V, VI, Centrul de documentare al Industriei Chimice şi Petrochimice, Bucureşti, 1970.

11. M. Pleniceanu, Chimie analitică. Metode instrumentale de analiză, Editura Universitaria Craiova, 1994.

12. V. Voiculescu, L. S. Mureşan, Structura atomului şi moleculei –lucrări practice, Reprografia Universităţii din Craiova, 1995.

13. G. Steinbrecher, E. Ţugulea, M. Stanciu, Fizica atomului şi moleculei, Reprografia Universităţii din Craiova, 1984.

14. P. Mihai, M. Tutunaru, E. Ţugulea, Lucrări practice de optică, Reprografia Universităţii din Craiova, 1988.

15. I. Sas, Analize fizico-chimice şi controlul calităţii produselor, Reprografia Universităţii din Galaţi, 1986.

16. R. K. Anton, Curs de chimie analitică instrumentală (partea I-a), Reprografia Facultăţii de Teh. chimică, Timişoara, 1980.

17. A. N. Zaidel, G. V. Ostrovskaia, I. I. Ostrovski , Tehnica şi practica spectroscopiei, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984.

18. D. J. Pietrzyk, C. W. Frank, Chimie analitică, Editura Tehnică, Bucureşti, 1989.

19. E. Cordoş, C. Manoliu, Spectrometria de absorbţie şi fluorescenţă atomică, Editura Academiei, Bucureşti, 1984.

20. I. Lupu, F. Grigorescu, L. Lupu, Analiză instrumentală în metalurgie şi construcţii de maşini, Editura Tehnică, Bucureşti, 1986.

21. H. Willard, L. Meritt, J. Dean, F. Settle, Instrumental Methods of Analysis, Wadsworth Publishing Co., Belmont, California, 1981.

22. S. E. Manahan, Quantitative chemical analysis, Brooks/Cole Publishing Comapany, Monterey, California, 1986.

23. Gh. Nuţă, C. Buşneag, Investigaţii Biochimice, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.

24. M. Pleniceanu, Chimie analitică instrumentală. Metode optice de analiză – lucrări practice, Reprografia Universităţii din Craiova, 1995.

25. M. Pleniceanu, M. Isvoranu, Analize fizico-chimice – lucrări practice, probleme şi aplicaţii, Reprografia Universităţii din Craiova, 2000.

26. L. Kekedy, Analiză fizico-chimică, Ed. Didactica si Pedagogica, Bucuresti, 1962

27. A. F. Dăneţ, Metode electrochimice de analiză, Ed. Ştiinţifică, Bucuresti, 1996

28. A. F. Dăneţ, Analiză intrumentală. Metode electroanalitice, Ed. Universităţii Bucureşti, 1993

29. A. F. Dăneţ, Metode intrumentale de analiză chimică, Ed. Ştiinţifică, Bucuresti, 1996

30. L. Kekedy, Senzori electrochimici metalici si ion-selectivi, Ed. Academiei Bucuresti, 1987

31. C. Luca, Al. Duca şi A. I. Crişan, Chimia analitică si analiză instrumentală , Ed. Didactică si Pedagogică, Bucuresti, 1983

32. V. Magearu, Controlul analitic al proceselor biotehnologice, Ed. Tehnică Bucureşti, 1988

33. G. Christian, Treatis on analytical chemistry, Interscience Publishers, New-York, 1996

34. I. M. Kolthof şi P. J. Elving, Treatis on analytical chemistry, Interscience Publishers, New-York, 1990

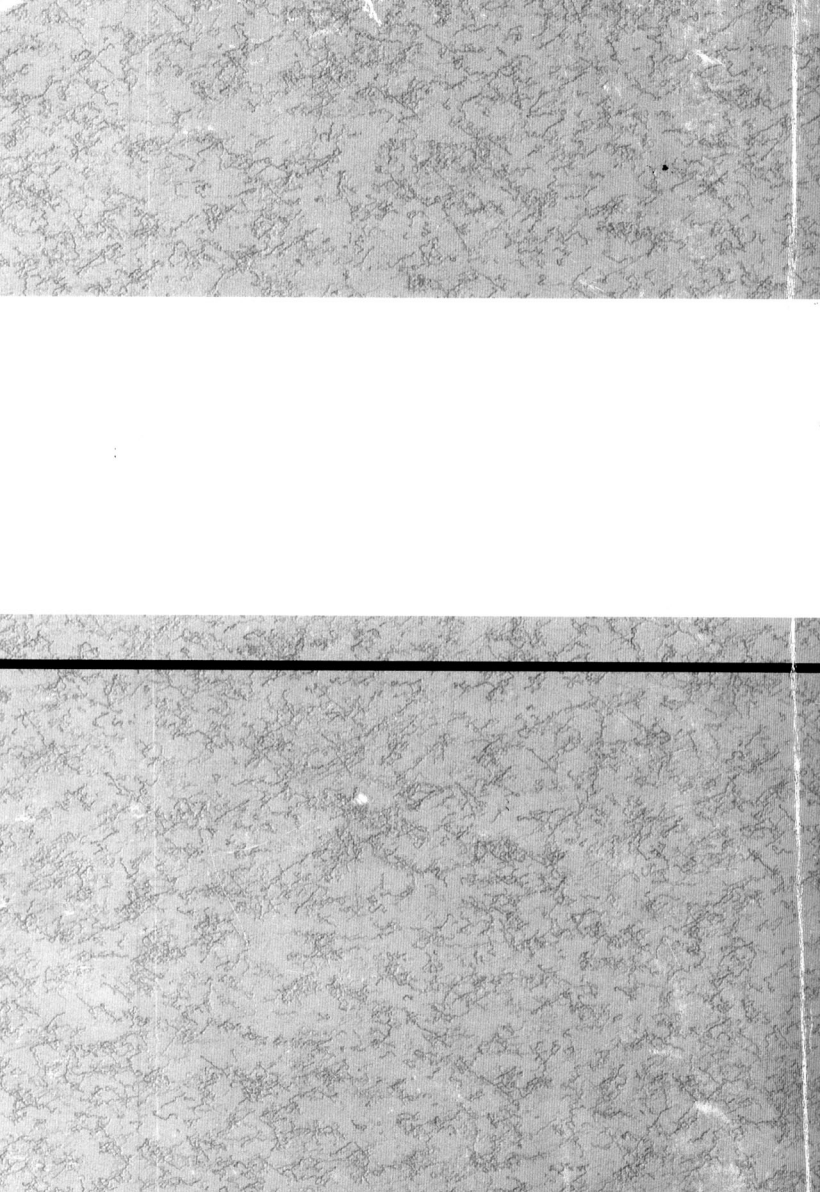
35. A. Barol şi R. L. Faulkner, Electrochimical methods. Fundamentals and applications, John Willey, New-York, 1980.

36. E. Barendrecht, Electroanalytical chemistry Stripping Vottammetry, Vol II, Editor Marcel Dekke, New York, 1967

37. C. D. Harris, Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freaman and Company, New-York, 1987

38. J. Koryta si J. Dovorak, Principles of electrochemistry, John Willey, New-York, 1987

39. J. A. Plambeack, Electroanalytical Chemistry, John Willey, New-York, 1982

40. A. D. Skoog, Principles of Instrumental Analysis, 3rd Ed. Saunders College Publishing, Philadelphia, 1985

41. J. Zylca, Instrumentation in Analytical Chemistry, Ellis Harwood, New York, 1994.